

**ZUR BEDEUTUNG DER HYPERKONJUGATION
FÜR DIE ROTATIONSISOMERIE**

**EINE UNTERSUCHUNG MIT HILFE DER
PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE UND
QUANTENCHEMISCHER RECHENVERFAHREN**

**INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde**

**eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

vorgelegt von

**HARTMUT SCHMIDT
aus Schwalmstadt**

Marburg/Lahn 1975

**ZUR BEDEUTUNG DER HYPERKONJUGATION
FÜR DIE ROTATIONSISOMERIE**

**EINE UNTERSUCHUNG MIT HILFE DER
PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE UND
QUANTENCHEMISCHER RECHENVERFAHREN**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

**Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

vorgelegt von

HARTMUT SCHMIDT

aus Schwalmstadt

Marburg/Lahn 1975



Vom Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am 10. 12. 1975
Tag der mündlichen Prüfung am 11. 12. 1975

Referent: Prof. Dr. Armin Schweig
Koreferent: Prof. Dr. Armin Berndt

INHALTSVERZEICHNIS

=====

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Konzepte	3
2.1. Definition der Hyperkonjugation und ihre Beschreibung mit der Störungstheorie	3
2.2. Beschreibung der Hyperkonjugation mit der linearen Variationsmethode	6
2.3. Berechnung der Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} mit SCF-LCAO-Verfahren	9
3. Experimentelle und theoretische Ergebnisse zur Hyperkonjugation	11
3.1. C-Hg-Hyperkonjugation	11
3.1.1. C-Hg-Hyperkonjugation in Allylquecksilberchlorid und dessen bevorzugte Konformation	11
3.1.2. C-Hg-Hyperkonjugation in Benzylquecksilberchlorid und dessen bevorzugte Konformation	17
3.2. C-Halogen-Hyperkonjugation	22
3.2.1. Experimentelle Befunde zur C-Halogen-Hyperkonjugation in den Allylhalogeniden	22
3.2.2. Theoretische Befunde zur C-Halogen-Hyperkonjugation in den Allylhalogeniden	28
3.2.3. Vergleich mit anderen Arbeiten	34
3.2.4. Experimentelle Befunde zur C-Halogen-Hyperkonjugation in den Benzylhalogeniden und deren bevorzugte Konformation	35
3.2.5. Theoretische Befunde zur C-Halogen-Hyperkonjugation in den Benzylhalogeniden	40

	Seite
3.3.	C-P- und C-As-Hyperkonjugation 44
3.3.1.	Zur Stereochemie von Allyl-, Benzyl-, Vinyl- und Phenylderivaten des Stick- stoffs, Phosphors und Arsens 44
3.3.2.	Basis-MOs zur C-P- und C-As-Hyper- konjugation 49
3.3.3.	C-P-Hyperkonjugation in Ph-P(n-Bu)_2 und $\text{Ph-CH}_2\text{P(n-Bu)}_2$ 51
3.3.4.	C-P-Hyperkonjugation in $\text{CH}_2=\text{CH-P(n-Bu)}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{P(n-Bu)}_2$ 56
3.3.5.	C-P-Hyperkonjugation und Konformation 60
3.3.6.	Das PE-Spektrum von Ph-AsMe_2 67
3.3.7.	Das PE-Spektrum von $\text{CH}_2=\text{CH-AsMe}_2$ 69
3.3.8.	Das PE-Spektrum von $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{AsMe}_2$ 73
3.3.9.	Die Sonderstellung von $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$ 76
3.3.10.	C-As-Hyperkonjugation und Konformation 81
3.3.11.	Zur $\pi/d\pi$ -Konjugation in Vinyl- und Phenylphosphinen bzw. -arsinen 90
3.3.12.	Zur Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} 92
3.4.	Zur Bedeutung von Hyperkonjugation und transanularer Wechselwirkung in planaren Ringen 93
3.4.1.	1,4-Cyclohexadien 93
3.4.2.	2,5-Dihydrothiophen 96
3.4.3.	2,5-Dihydrofuran 99
3.4.4.	3-Methylenlthietan 103
4.	Gespannte Cycloalkine 106

5.	Zusammenfassung der Ergebnisse	112
6.	Verzeichnis der vermessenen Verbindungen	113
7.	Literaturverzeichnis	115

1. Einleitung

=====

Die vorliegende Arbeit befaßt sich hauptsächlich mit der intramolekularen Konjugation von σ - und π -Molekülorbitalen (MOs) - der Hyperkonjugation. Eine geeignete Methode zum Untersuchen von Hyperkonjugation ist die UV-Photoelektronenspektroskopie. ⁽¹⁾ Sie wurde in den 60er Jahren vor allem von D.W. Turner und seinen Mitarbeitern entwickelt (vergl. loc. cit.1a):

In Gasphase werden aus Molekülen durch monochromatische UV-Strahlung der Frequenz ν Elektronen herausgeschlagen. Die kinetische Energie $E_{kin,j}$ der Photoelektronen wird gemessen. Aus ihr können dann nach der Einsteinschen Gleichung

$$(1) \quad E_{kin,j} = h\nu - IP_j \quad (h = \text{Plancksche Konstante})$$

die Ionisierungspotentiale ^{*} IP_j der bestrahlten Verbindung bestimmt werden. Das Photoelektronenspektrometer registriert die Intensität I der Photoelektronen als Funktion des Ionisierungspotentials IP . Man erhält so das Photoelektronenspektrum der untersuchten Verbindung.

Die vertikalen Ionisierungspotentiale IP_j entsprechen den Energiedifferenzen zwischen dem Molekülgrundzustand und Zuständen des resultierenden Molekülkations. Unter der Voraussetzung, daß sich die Differenz der Korrelationsenergien von Molekül und Molekülkation und die Relaxationsenergie im Radikalkation kompensieren, gilt Koopmans' Theorem ⁽²⁾:

$$(2) \quad IP_j = - E_j^{SCF}$$

Danach ist das vertikale Ionisierungspotential IP_j eines Moleküls gleich der negativen SCF-Orbitalenergie E_j^{SCF} seines j -ten MOs. Da die Orbitalenergien der an einer σ/π -Konjugation beteiligten MOs relativ zu den Orbitalenergien entsprechender MOs einer hyperkonjugationsfreien Vergleichsverbindung verschoben sein sollten, bietet sich (die Gültigkeit von Koopmans' Theorem vorausgesetzt) die Photoelektronenspektroskopie als Methode zur Untersuchung

^{*} In diesem Falle ist die Bezeichnung Ionisierungs-"potential" gebräuchlich, obwohl IP_j die Dimension "Energie" hat.

von Hyperkonjugation an (3,4,5).

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Hyperkonjugation ausgehend von einem störungstheoretischen Modell, bzw. mit Hilfe der Variationsmethode, quantitativ zu beschreiben. Die dazu notwendigen Parameter können aus den Photoelektronenspektren geeigneter Moleküle - das sind vor allem Allyl- und Benzylverbindungen mit Schweratoms substituenten und entsprechende Vergleichsverbindungen - entnommen werden. Dabei läßt der Betrag der hyperkonjugativ bedingten Orbitalverschiebungen Aussagen über die in der Gasphase bevorzugte Konformation der untersuchten Allyl- und Benzylverbindungen zu. (3c - e, 4, 24) Es wird bestätigt, daß die Hyperkonjugation bestimmen kann, welche Konformation für ein Molekül am stabilsten ist. (3d, 6, 7, 24) Ferner wird die relative Bedeutung von Hyperkonjugation und transannularer Wechselwirkung in Ringsystemen untersucht.

2. Theoretische Konzepte

2.1. Definition der Hyperkonjugation und ihre Beschreibung mit der Störungstheorie

Wir betrachten zwei unendlich weit voneinander entfernte Molekülfragmente 1 und 2. Auf dem Molekülfragment 1 sei das MO χ_{1v} mit dem Energieeigenwert E_{1v} und auf dem Molekülfragment 2 das MO χ_{2v} mit dem Energieeigenwert E_{2v} lokalisiert. Wegen der unendlich großen Entfernung zwischen 1 und 2 liegt keine Wechselwirkung zwischen den Orbitalen vor. Verbindet man nun die beiden Teilsysteme 1 und 2 zu einem größeren Molekül, dann treten die beiden MOS χ_{1v} und χ_{2v} , wenn es ihre Symmetrie erlaubt, in Wechselwirkung - sie "stören" sich. Die Störungstheorie zweiter Ordnung (9, 10, 11) beschreibt nun, wie diese Wechselwirkung, bzw. "Störung", sowohl die ursprünglichen Wellenfunktionen χ_{1v} und χ_{2v} als auch die Orbitalenergien E_{1v} und E_{2v} ändert. Für die Orbitalenergien E_{1n} und E_{2n} (allgemein E_{kn}) nach der Störung gilt nämlich für orthonormale χ_{1v} und χ_{2v} ⁽¹¹⁾:

$$(3) \quad \left\| \begin{array}{cc} E_{1v} + H'_{11} - E_{kn} & H'_{12} \\ H'_{21} & E_{2v} + H'_{22} - E_{kn} \end{array} \right\| = 0$$

H'_{ij} ist das Matrixelement der Störung zwischen den Basisorbitalen χ_{iv} und χ_{jv} , wobei H' der hermitesche Störoperator ist:

$$(4) \quad H'_{ij} = \langle \chi_{iv} | H' | \chi_{jv} \rangle$$

Im Rahmen der HMO-Methode (vergleiche loc. cit. 9, S 142 und 190 f) wird der Störoperator H' so definiert, daß die Matrixelemente H'_{ij} für $i = j$ identisch Null werden und gilt:

$$(5) \quad H'_{21} = H'_{12} = \beta$$

Aus (4) und (5) erhält man dann:

$$(6) \quad \left\| \begin{array}{cc} E_{1v} - E_{kn} & \beta \\ \beta & E_{2v} - E_{kn} \end{array} \right\| = 0$$

Nun geht man in der Störungstheorie für den Nichtentartungsfall ($E_{1v} \neq E_{2v}$) davon aus, daß beim Lösen der Gleichung (6) die Differenz $E_{2v} - E_{1n}$ durch $E_{2v} - E_{1v}$ und die Differenz $E_{1v} - E_{2n}$ durch $E_{1v} - E_{2v}$ ersetzt werden darf. Mit dieser Vereinfachung und den Abkürzungen

$$(7) \quad \Delta E = E_{1v} - E_{2v}$$

und

$$(8) \quad \delta E = \frac{\beta^2}{|\Delta E|}$$

erhält man nach der Störungstheorie zweiter Ordnung für den Nichtentartungsfall aus (6):

$$(9) \quad \begin{array}{l} E_{1n} = E_{1v} - \delta E \\ E_{2n} = E_{2v} + \delta E \end{array} \quad \text{mit } E_{2v} > E_{1v}$$

Für die noch nicht normierten Wellenfunktionen γ_{1n} und γ_{2n} nach der Störung gilt für (reelle) β (10):

$$(10) \quad \begin{array}{l} \gamma_{1n} = \gamma_{1v} + \frac{\beta}{\Delta E} \gamma_{2v} \\ \gamma_{2n} = \gamma_{2v} - \frac{\beta}{\Delta E} \gamma_{1v} \end{array}$$

Aus den Gleichungen (9) und (10) folgt für die Wechselwirkung zweier nicht entarteter Basisorbitale:

- a) Durch die Wechselwirkung zwischen zwei Basisorbitalen wird das stabilere Basisorbital um δE stabilisiert, das instabilere aber um den gleichen Betrag destabilisiert (symmetrische Aufspaltung).
- b) Daraus folgt: Die Gesamtenergie des Systems wird durch Wechselwirkung zwischen zwei doppelt besetzten Orbitalen nicht verändert.* Stabilisierung durch Wechselwirkung zweier Orbitale ist also nur dann zu erwarten, wenn das energiereichere Basisorbital halbbesetzt oder unbesetzt ist.
- c) Bei einer Wechselwirkung zwischen zwei Basisorbitalen ist das Vorzeichen von β derart, daß das stabilere Basisorbital bindend mit einem Anteil des instabileren Basisorbitals kombiniert, während letzteres antibindend mit einem Anteil des stabileren Basisorbitals kombiniert.

Definition: Treten ein σ -MO und ein π -MO miteinander in (konjugative) Wechselwirkung, dann spricht man von σ/π -Konjugation oder Hyperkonjugation ⁽¹³⁾ (Vergl. Abb. 1).

Für nicht entartete Basisorbitale gestattet die Störungstheorie 2. Ordnung eine qualitative Beschreibung der Hyperkonjugation, aber, - wie sich herausstellen wird - nur für große Energiedifferenzen $|\Delta E|$ der Basisorbitale eine quantitative Behandlung. Für kleine $|\Delta E|$ ist nämlich nach Gl. (8) δE groß, und damit sind, wie aus Gl. (9) folgt, die Beziehungen $E_{1n} \approx E_{1v}$ sowie $E_{2n} \approx E_{2v}$ nicht mehr hinreichend erfüllt. Deren Gültigkeit war aber Voraussetzung für die Vereinfachungen, die von Gl. (6) zu Gl. (9) führten.

*) Eine verfeinerte Behandlung ⁽¹²⁾, die über das HMO-Modell hinausgeht und die Überlappung zwischen γ_{1v} und γ_{2v} berücksichtigt, ergibt für doppelt besetzte Basisorbitale γ_{1v} und γ_{2v} jedoch eine Destabilisierung des Gesamtsystems, da die Aufspaltung der Basisorbitale dann nicht mehr symmetrisch ist.

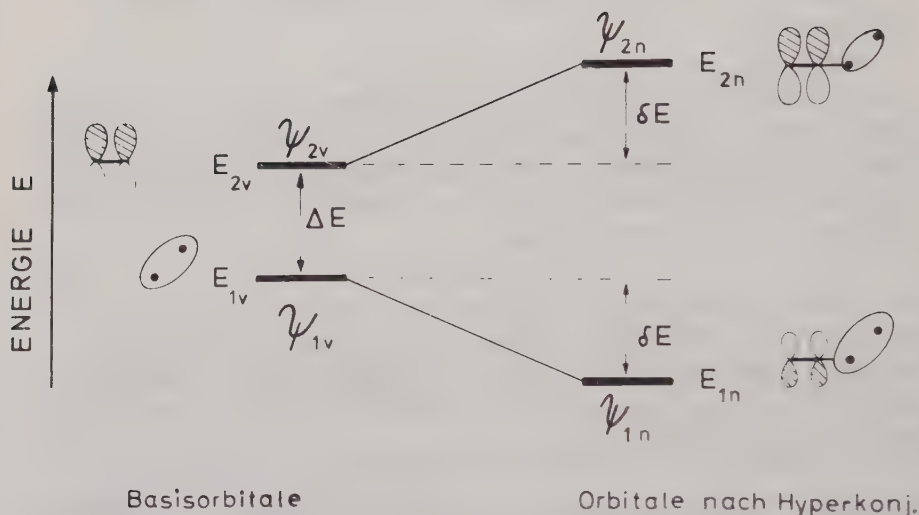


Abb. 1 Wechselwirkung zwischen zwei nichtentarteten Basisorbitalen ψ_{1v} (hier: einem σ -Molekülorbital) und ψ_{2v} (hier: einem π -Molekülorbital), beschrieben nach dem voranstehenden störungstheoretischen Modell.

2.2. Beschreibung der Hyperkonjugation mit der linearen Variationsmethode

Nach der linearen Variationsmethode (11, 14) wird die Wechselwirkung zwischen den auf den Molekülfragmenten 1 und 2 lokalisierten Basisorbitalen ψ_{1v} und ψ_{2v} wie folgt beschrieben:

Definiert man den Hamiltonoperator $\underline{H}$ des gestörten Systems wie in der Störungstheorie als $\underline{H} = \underline{H}^0 + \underline{H}'$, wobei $\underline{H}^0$ den Hamiltonoperator des ungestörten Systems und $\underline{H}'$ den hermiteschen Störoperator darstellen, so erhält man nach der linearen Variationsmethode ebenfalls Gl. (3) (vergl. loc.cit. 14, S. 174), wenn ψ_{1v} und ψ_{2v} orthonormal sind. Mit den Einschränkungen der HMO-Methode erhält man schließlich, wie in Kapitel 2.1. geschildert, die Säku-

lsgleichung (6). Im Gegensatz zur Störungstheorie werden jedoch bei der linearen Variationsmethode keine weiteren Vereinfachungen beim Lösen dieser Gleichung vorgenommen. Die exakten Lösungen von Gl. (6) sind formal mit Gl. (9) identisch. Für den Term δE gilt hier allerdings:

$$(11) \quad \delta E = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\Delta E)^2 + 4\beta^2} - |\Delta E| \right]$$

Die qualitative Beschreibung der Hyperkonjugation nach der linearen Variationsmethode läßt sich wie bei der Störungstheorie zweiter Ordnung mit Abb. 1 vornehmen.

Im Gegensatz zur störungstheoretischen Behandlung ist die quantitative Gültigkeit von Gl. (9) bei der Variationsmethode in Verbindung mit Gl. (11) jedoch nicht auf große Energiedifferenzen $|\Delta E|$ der Basisorbitale beschränkt, sondern gilt auch noch für den Extremfall der Entartung mit $\Delta E = 0$.

δE und $|\Delta E|$ sind, die Gültigkeit von Koopmans' Theorem ⁽²⁾ vorausgesetzt, mit Hilfe der Photoelektronen (PE) - Spektroskopie bestimmbar. Aus Gl. (8) bzw. (12a, b) kann dann das Matrixelement (Wechselwirkungsintegral) β bestimmt werden:

$$(12a) \quad \beta_{\text{stö}} = \sqrt{\delta E \cdot |\Delta E|}$$

$$(12b) \quad \beta_{\text{var}} = \sqrt{\delta E \cdot (\delta E + |\Delta E|)}$$

Die Wechselwirkungsintegrale aus der Störungstheorie 2. Ordnung ($\beta_{\text{stö}}$) und aus der Variationsmethode (β_{var}) sind hinreichend gleich, wenn gilt:

$$(13) \quad \delta E + |\Delta E| = |\Delta E|$$

Beziehung (13) ist aber erfüllt für

(14)

$$\frac{\delta E}{|\Delta E|} \ll 1$$

In Abb. 2 sind $\beta_{\text{stö}}$ und β_{var} nach Gl. (12a, b) als Funktion von $\frac{\delta E}{|\Delta E|}$ dargestellt. δE kann in den untersuchten Fällen von Hyperkonjugation mit Hilfe der PE-Spektroskopie bis zu einer Genauigkeit von 10 bis 15 % bestimmt werden. Deshalb kann man nach Abb. 2 für $\frac{\delta E}{|\Delta E|} \ll 0,3$ die lineare Variationsmethode und die Störungstheorie zweiter Ordnung zur Bestimmung des Wechselwirkungsintegrals β verwenden, während für größere Quotienten $\frac{\delta E}{|\Delta E|}$ die $\beta_{\text{stö}}$ und β_{var} so stark voneinander abweichen, daß nur noch die Variationsmethode angemessen ist.

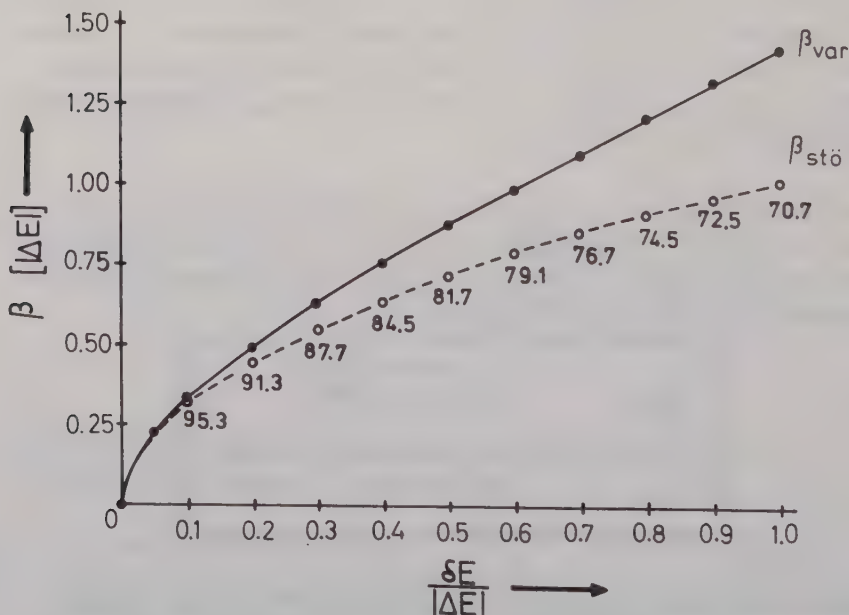


Abb. 2 Die Wechselwirkungsintegrale $\beta_{\text{stö}}$ und β_{var} als Funktion von $\frac{\delta E}{|\Delta E|}$. Die Zahlen unter der gestrichelten Kurve geben den Betrag von $\beta_{\text{stö}}$ in % von β_{var} an.

2.3. Berechnung der Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} mit SCF-LCAO-Verfahren

Als Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} eines Moleküls bezeichnet man die Differenz aus seiner Gesamtbindungsenergie unter Berücksichtigung der Hyperkonjugation, $(E_{\text{ges}})_{\text{mit H.}}$, und seiner Gesamtbindungsenergie ohne Berücksichtigung der Hyperkonjugation, $(E_{\text{ges}})_{\text{ohne H.}}$ (Vergl. loc. cit. 15):

$$(15) \quad E_{\text{Hyp}} = (E_{\text{ges}})_{\text{mit H.}} - (E_{\text{ges}})_{\text{ohne H.}}$$

Ein Verfahren zur Abschätzung von E_{Hyp} wurde von N.C. Baird angegeben (15):

In den SCF-LCAO-Verfahren wie CNDO/2 (16), INDO (16), CNDO/S (17) und MINDO/2 (18) dienen alle Valenz-Atomorbitale (Valenz-AOs) der Atome, aus denen das zu berechnende Molekül aufgebaut ist, als Basisorbitale (Linear Combination of Atomic Orbitals). Die genannten Verfahren berücksichtigen (im Gegensatz zur HMO-Methode) auch die Wechselwirkungen zwischen den Basis-AOs aller nicht direkt gebundener Atome. Die Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} ist damit in der Gesamtbindungsenergie aus diesen SCF-LCAO-Verfahren enthalten.

In einer Variante (15) der erwähnten SCF-LCAO-Methode sucht man zunächst die p_{π} - AOs ϕ_{μ} heraus, die die an der auszuschaltenden Hyperkonjugation beteiligten π -MOs aufbauen. Der Index μ ist dabei für die AO-Nummern der so selektierten p_{π} - AOs reserviert. Der Index ν soll dann für die Nummern aller anderen Basis-AOs stehen. Setzt man nun alle Resonanzintegrale $H_{\mu\nu}^C$ (ist nicht vergleichbar mit dem Wechselwirkungsintegral β aus der Störungstheorie bzw. linearen Variationsmethode!) identisch Null, so werden zwar noch die Wechselwirkungen zwischen den die π -MOs aufbauenden Basis-AOs ϕ_{μ} untereinander und ebenso zwischen den die σ -MOs aufbauenden Basis-AOs ϕ_{ν} untereinander berücksichtigt, jedoch nicht mehr die σ/π -Konjugation - d.h. Hyperkonjugation. Für ein gegebenes Molekül ist dann die berechnete Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} nach Gl. (15)

gleich der Differenz der Gesamtbindungsenergien aus dem normalen SCF-LCAO-Verfahren und dessen Variante ohne Berücksichtigung der Hyperkonjugation.

Die Gesamtbindungsenergie E_{ges} eines closed-shell-Moleküls erhält man in den SCF-LCAO-Verfahren wie folgt aus den Orbitalenergien E_i , der gesamten mittleren Abstoßungsenergie A_e der Elektronen und der gesamten Abstoßungsenergie A_k der Kerne (vergl. loc. cit. 14, S 348f):

$$(16) \quad E_{\text{ges}} = \left(2 \sum_i^{\text{occ}} E_i \right) - A_e + A_k$$

wobei über alle besetzten MOs ψ_i summiert wird. A_k ist bei vorgegebener Molekülgeometrie konstant, d.h. unabhängig davon, ob die Hyperkonjugation in einem Molekül berücksichtigt wird oder nicht. Damit folgt aus Gl. (15) und (16) für die Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} :

$$(17) \quad E_{\text{Hyp}} = \underbrace{2 \sum_i^{\text{occ}} (E_{i,\text{mit H.}} - E_{i,\text{ohne H.}})}_{\Delta 2 \sum_i^{\text{occ}} E_i} - \underbrace{(A_{e,\text{mit H.}} - A_{e,\text{ohne H.}})}_{\Delta A_e}$$

3. Experimentelle und theoretische Ergebnisse zur Hyperkonjugation

3.1. C-Hg-Hyperkonjugation

3.1.1. C-Hg-Hyperkonjugation in Allylquecksilberchlorid und dessen bevorzugte Konformation (3c).

Am Beispiel des Allylquecksilberchlorids, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{HgCl}$, läßt sich die qualitative Anwendbarkeit des in 2.1. diskutierten störungstheoretischen Modells der Hyperkonjugation umfassend demonstrieren.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{HgCl}$ liegt im gelösten Zustand in einer einzigen Konformation vor. Die sicherlich lineare C-Hg-Cl-Gruppierung ist dabei analog zum entsprechenden Bromid und Jodid deutlich aus der Atomenebene des Vinylrestes herausgedreht, so daß eine gauche-Struktur mit einem Diederwinkel α zwischen ca. 60° und ca. 120° in Frage kommt. (19) (Abb. 3).

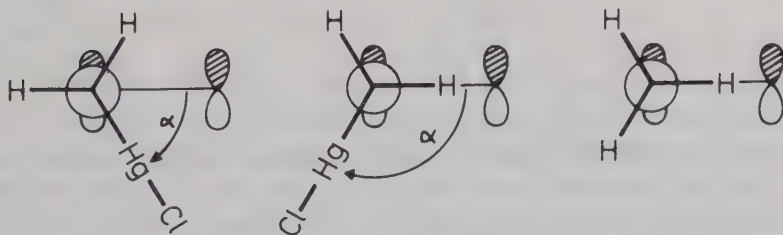


Abb. 3 Zwei gauche-Strukturen von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{HgCl}$ und die Konformation von Propen (20).

Damit ist bei $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{HgCl}$ die strukturelle Voraussetzung für eine Konjugation zwischen dem auf dem Vinylrest lokalisierten π -Basis-MO und dem auf dem $-\text{CH}_2\text{HgCl}$ -Rest lokalisierten obersten C-Hg-bindenden σ -Basis-MO, also für C-Hg-Hyperkonjugation, zu-

mindest in Lösung gegeben.

Abb. 4 zeigt das PE-Spektrum von Allylquecksilberchlorid. Seine Interpretation gelingt mit Hilfe des PE-Spektrums ⁽²¹⁾ von Methylquecksilberchlorid, CH_3HgCl : Bande (1) resultiert aus der Ionisierung des π -MO. (2) und (3) sind die Ionisationsbanden der beiden vorwiegend am Cl-Atom lokalisierten einsamen Elektronenpaare. (4) und (5)* sind den beiden C-Hg-bindenden MOs σ_u und σ_g und (6) sowie (7) mehreren C-C- und C-H-bindenden σ -MOs zuzuordnen. (8) ist schließlich die erste aus einer Gruppe von Banden, die aus der Ionisierung der $5d^{10}$ -Schale des Hg-Atoms herrühren.

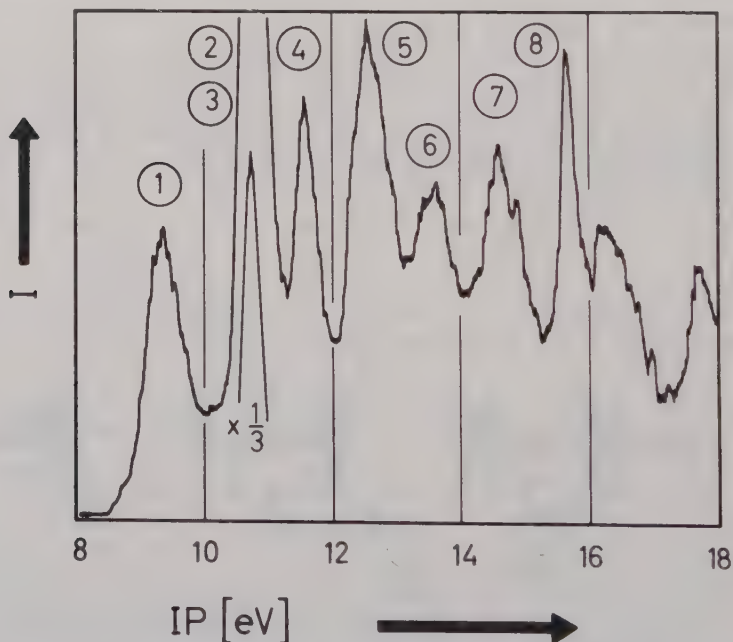


Abb. 4 PE-Spektrum von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{HgCl}$: Die vertikalen Ionisierungspotentiale (IPs) betragen (in eV): (1) 9,35; (2) und (3) 10,75; (4) 11,55; (5) 12,50; (6) 13,6; (7) 14,6 und (8) 15,61.

* Die Ionisationsbande des σ_g -MOs überlagert schon mit Banden aus dem $\sigma(\text{C-C})$ - und dem $\sigma(\text{C-H})$ -Bereich.

Wählt man für Allylquecksilberchlorid das $\pi(b_{2u})$ -MO des Äthens (IP=10,51 eV) ^{1a}, wie bei allen folgenden Allylverbindungen $CH_2=CH-CH_2X$, als π -Basis-MO und ferner das C-Hg-bindende σ_u -MO von CH_3-HgCl (IP=10,8₀ eV) ⁽²¹⁾ als σ -Basis-MO, so ergibt sich aus dem PE-Spektrum von $CH_2=CH-CH_2HgCl$ eine Destabilisierung des π -MO von 10,51 eV - 9,35 eV = 1,16 eV und eine Stabilisierung des σ_u -MO von (11,55 - 10,8₀) eV = 0,75 eV relativ zu den entsprechenden Basis-MOs. Es liegt also in Allylquecksilberchlorid eine starke Wechselwirkung zwischen dem auf dem Vinylrest lokalisierten π -Basis-MO einerseits und dem Substituenten- CH_2HgCl andererseits vor.

Prinzipiell existieren vier Möglichkeiten für die Wechselwirkung des Substituenten $-CH_2HgCl$ mit dem π -Basis-MO in $CH_2=CH-CH_2HgCl$:

- a) der induktive Effekt der $-CH_2HgCl$ -Gruppe,
- b) die Konjugation von leeren d π -AOs des Hg-Atoms mit dem π -Basis-MO
- c) die C-H-Hyperkonjugation und
- d) die C-Hg-Hyperkonjugation

MINDO/2 ⁽¹⁸⁾-Rechnungen für Propen mit unterbrochener ⁽¹⁵⁾ Hyperkonjugation und für Äthen ergeben Orbitalenergien der π -MOs von - 10.62 eV bzw. -10.58 eV. Danach übt in Propen die Methylgruppe keinen nennenswerten induktiven Effekt auf das π -MO aus. Selbst im Äthylkation $CH_3-CH_2^+$ wurde nach einer modifizierten CNDO-Rechnung der Anteil der C-H-Hyperkonjugation an der Gesamtstabilisierung des positiven Zentrums relativ zu CH_3^+ als 4 mal so groß wie der induktive Anteil abgeschätzt. ⁽²²⁾ In Allylverbindungen $CH_2=CH-CH_2X$ sollte deshalb der induktive Effekt des Substituenten $-CH_2X$ auf das π -MO gleich dem induktiven Effekt von $-X$ auf ein α -ständiges, C-C-bindendes π -MO sein und sich daher als die Verschiebung des IP des $\pi(a_2)$ -MO in Ph-X (siehe Abb. 8) relativ zum $\pi(e_{1g})$ -HOMO des Benzols (IP=9,25 eV ^(1a)) bestimmen lassen.

Tabelle 1 Die induktiven Effekte von verschiedenen Substituenten X auf ein α -ständiges C-C-bindendes π -MO. Positive induktive Effekte wirken nach der obigen Definition stabilisierend.

X	IP des $\pi(a_2)$ - MO von Ph-X (eV)	induktiver Effekt (eV)
H	9,25 (1a)	0,00
HgCl	9,26 (23)	$\approx 0,0$
F	9,82 (1a)	0,57
Cl	9,69 (1a)	0,44
Br	9,67 (1a)	0,42
J	9,38 (1a)	0,13
P(n-Bu) ₂	9,20 (3d)	$\approx 0,0$
As Me ₂	9,30 (24)	$\approx 0,0$

Der induktive Effekt von $-\text{CH}_2\text{HgCl}$ auf das π -MO von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{HgCl}$ ist also vernachlässigbar. Da hier das Hg-Atom ca. $3.0 \text{ \AA}$ vom substituierten C-Atom des Vinylrestes entfernt ist, sollte auch die Stabilisierung des π -MOs durch Konjugation mit leeren 6d-AOs des Hg-Atoms keine Rolle spielen. Damit beträgt die Gesamtdestabilisierung des π -Basis-MOs in Allylquecksilberchlorid durch C-H- und/oder C-Hg-Hyperkonjugation 1.16 eV.

Aus der Struktur ⁽²⁰⁾ des Propens (Abb. 3) mit zwei gauche-ständigen H-Atomen und dem IP seines π -MOs von 9,88 eV ^(4a) erhält man im Rahmen eines localized-bond-Modells ⁽¹⁴⁾ eine hyperkonjugative Destabilisierung des π -Basis-MOs in Allylverbindungen $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ von $\frac{1}{2} (10.51 \text{ eV} - 9.88 \text{ eV}) = 0.31 \text{ eV}^*$ pro gauche-ständiger C-H-Bindung. Daraus folgt sofort, daß $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{HgCl}$ auch im Gaszustand (in dem das PE-Spektrum aufgenommen wird) weder in einer cis-Konformation ($\alpha = 0^\circ$) noch in einer trans-Konformation ($\alpha = 180^\circ$) vorliegen kann.

* MINDO/2 ^(15,18) -Rechnungen an Propen ergeben für alle Konformationen eine Gesamtdestabilisierung des π -Basis-MOs durch C-H-Hyperkonjugation von $0.64 \pm 0.01 \text{ eV}$. ⁽²⁵⁾

Durch C-H-Hyperkonjugation allein kann das π -Basis-MO hier nämlich nur um maximal 0,63 eV, aber nicht um die gemessenen 1,16 eV stabilisiert werden. Auch ist für cis- oder trans- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{HgCl}$ die Stabilisierung des σ_u -MOs um 0,75 eV nicht zu erklären. Allylquecksilberchlorid muß deshalb auch im Gaszustand in einer gauche-Konformation ($\alpha=60^\circ$ bis 120°) vorliegen, in der starke C-Hg-Hyperkonjugation möglich ist. Der Beitrag der C-H-Hyperkonjugation an der Gesamtdestabilisierung des π -MOs kann für den angegebenen Bereich von α (vergl. Abb. 3) auf maximal 0,31 eV abgeschätzt werden (vide supra), so daß in Allylquecksilberchlorid die nur durch C-Hg-Hyperkonjugation verursachte Destabilisierung $\delta E = 1,16 \text{ eV} - 0,31 \text{ eV} = 0,85 \text{ eV}$ beträgt.

Für die Hyperkonjugation in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{HgCl}$ ergibt sich also folgendes Bild (Abb. 5):

Das π -Basis-MO ($\text{IP} = 10,51 \text{ eV}$)^(1a) und das C-Hg-bindende σ_u -Basis-MO ($\text{IP}=10,8_0 \text{ eV}$)⁽²¹⁾ treten in Wechselwirkung. Dabei wird das π -MO als instabileres Basis-MO um $\delta E = 0,85 \text{ eV}$ destabilisiert und das σ_u -MO als stabileres Basis-MO um fast den gleichen Betrag, nämlich 0,75 eV, auf ein IP von 11,55 eV stabilisiert. Das Aufspaltungsschema für die C-Hg-Hyperkonjugation stimmt hier, wie ein Vergleich von Abb. 1 und Abb. 5 zeigt, voll mit dem qualitativen störungstheoretischen Modell der Hyperkonjugation überein. Durch zusätzliche C-H-Hyperkonjugation wird das π -MO schließlich um weitere 0,31 eV auf ein IP von 9,35 eV destabilisiert. Zur Berechnung des Wechselwirkungsintegrals β für die C-Hg-Hyperkonjugation eignet sich hier nur die Variationsmethode, da sich mit einer Energiedifferenz ΔE der Basisorbitale von $10,8_0 \text{ eV} - 10,51 \text{ eV} \approx 0,30 \text{ eV}$ ein Quotient $\delta E/\Delta E$ von $0,85/0,30 = 2,8$ ergibt (Siehe Kap. 2.2.). Mit $\Delta E = 0,30 \text{ eV}$ und $\delta E = 0,85 \text{ eV}$ erhält man aus Gl. (12b) ein β von 0,99 eV.

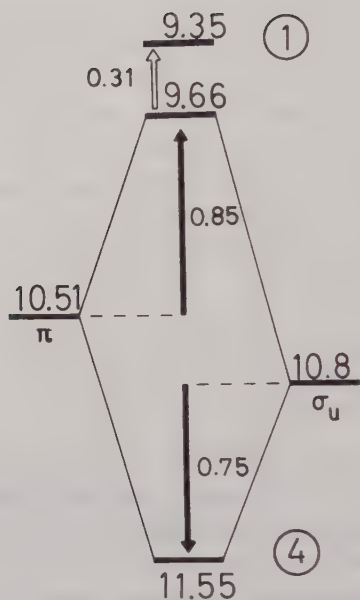


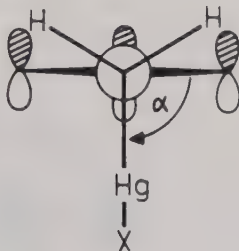
Abb. 5 Aufspaltungsschema für die C-Hg-(schwaze Pfeile) und C-H-Hyperkonjugation (weißer Pfeil) in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{HgCl}$ (siehe Text). Die Bandennummern (vergl. Abb. 4) sind eingekreist.

3.1.2. C-Hg-Hyperkonjugation in $\text{Ph-CH}_2\text{HgCl}$ und dessen bevorzugte Konformation (3e)

Benzylquecksilberchlorid, PhCH_2HgCl , liegt nach seinen IR-Spektren in festem Zustand und in Lösung in einer Konformation vor, in der die C-Hg-Bindung stark aus der Atomebene des Phenylringes herausgedreht ist (Abb. 6) (19a). Eine Röntgenbeugungsstrukturanalyse am ausreichend lichtresistenten Benzylquecksilbertriphenylmethylsulfid, $\text{PhCH}_2\text{-Hg-SC(Ph)}_3$, ergab kürzlich einen Diederwinkel α von 87° (26) und eine extended-Hückel-Rechnung für Benzylquecksilberbromid, $\text{PhCH}_2\text{-Hg-Br}$, einen Diederwinkel α von 90° (27) (Abb. 6).

Abb. 6

Zur Struktur von $\text{Ph-CH}_2\text{HgX}$
($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{SC(Ph)}_3$) mit $\pi(\text{"b}_1\text{"})$ -MO.
Für $\text{X}=\text{SC(Ph)}_3$ ist der
Diederwinkel α gleich 87° (26),
für $\text{X} = \text{Br}$ nach extended-Hückel-
Rechnungen 90° (27).



In diesem Abschnitt wird mit dem PE-Spektrum von $\text{Ph-CH}_2\text{HgCl}$ gezeigt, daß dieses Molekül auch in Gasphase eine Konformation nach Abb. 6 bevorzugt.

Abb. 7 zeigt das betreffende PE-Spektrum im Bereich der IPs von 7 bis 13 eV. Die Zuordnung der Banden (1) bis (4) gelingt durch Vergleich mit den PE-Spektren von Benzol (1a), CH_3HgCl (21) und $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{HgCl}$ (vergl. Abschnitt 3.1.1.): Die Banden (1) und (2) sind den vorwiegend am Phenylring lokalisierten MOs $\pi(\text{"b}_1\text{"})^*$ und $\pi(\text{"a}_2\text{"})^*$ zuzuordnen, während (3) und (4) aus der Ionisation der beiden einsamen Elektronenpaare n_1 und n_2 des Cl-Atoms resultieren.

*) MOs der Symmetrie a und b existieren nur in Molekülen mit Symmetrieachse. Diese ist in $\text{Ph-CH}_2\text{HgCl}$ vorhanden, wenn man den Substituenten $-\text{CH}_2\text{HgCl}$ als punktförmig auffaßt. Die Anführungszeichen sollen auf diese Vereinfachung hinweisen.

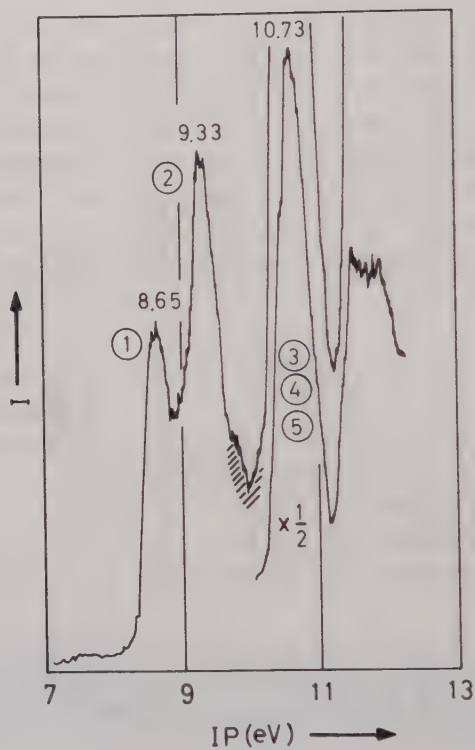


Abb. 7 PE-Spektrum von $\text{Ph-CH}_2\text{HgCl}$. Die schraffierte Bandenfläche resultiert aus Verunreinigungen.

Als π -Basis-MO für das π ("b₁")- und das π ("a₂")-MO in Ph-CH₂HgCl wird das doppelt entartete $\pi(e_{1g})$ -HOMO des Benzols (IP=9,25 eV)^(1a) gewählt. Die Aufspaltung der obersten beiden π -MOs in Ph-CH₂HgCl kann dann nur auf ihre unterschiedliche Wechselwirkung mit dem Substituenten -CH₂HgCl zurückgeführt werden. Prinzipiell kommen für diese Wechselwirkung wieder die schon bei der Interpretation des PE-Spektrums von CH₂=CH-CH₂HgCl angeführten 4 Mechanismen in Frage. Da in Phenylderivaten Ph-X mit exakter C_{2v}-Symmetrie das $\pi(a_2)$ -MO einen Knoten am substituierten C-Atom aufweist (Abb. 8), sollte auch in Ph-CH₂-HgCl das π ("a₂")-MO wegen seiner "Symmetrie" und/oder seiner Entfernung vom Substituenten keine konjugative Wechselwirkung mit diesem eingehen.

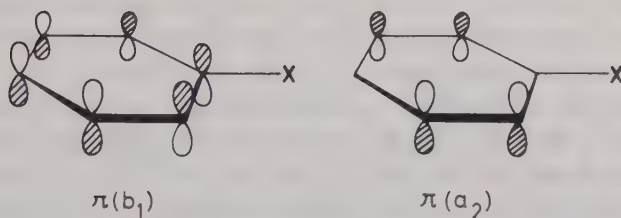


Abb. 8 $\pi(b_1)$ - und $\pi(a_2)$ -MO bei Phenylverbindungen Ph-X mit C_{2v}-Symmetrie

MINDO/2⁽¹⁸⁾-Rechnungen an Toluol, Ph-CH₃, ergeben für die MOs π ("b₁") und π ("a₂") MO-Energien von -9,23 eV und -9,56 eV bei Berücksichtigung der Hyperkonjugation bzw. von -9,59 eV und -9,57 eV bei Ausschluß⁽¹⁵⁾ der Hyperkonjugation. Danach sollte auch in Toluol die Methylgruppe keinen nennenswerten induktiven Effekt auf die obersten beiden π -MOs ausüben. Der induktive Effekt eines Substituenten -CH₂X auf das π ("b₁")-MO in Benzylverbindungen Ph-CH₂X sollte also wiederum gleich dem induktiven Effekt von -X auf das $\pi(a_2)$ -MO in Ph-X sein (vergl. Tab. 1). Der induktive Effekt von -CH₂HgCl auf das π ("b₁")-MO von Ph-CH₂HgCl ist demnach vernachlässigbar.

Nennenswerte Konjugation zwischen dem $\pi(b_1)$ -MO und leeren d_{π} -AOs des Hg-Atoms ist in $\text{Ph-CH}_2\text{HgCl}$ aus den gleichen Gründen wie bei $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{HgCl}$ nicht zu erwarten. Sie würden außerdem das $\pi(b_1)$ -MO stabilisieren. Die Destabilisierung des $\pi(b_1)$ -MO relativ zum π -Basis-MO beträgt hier $9,25 \text{ eV} - 8,65 \text{ eV} = 0,60 \text{ eV}$ und ist gleich der Gesamtdestabilisierung durch C-H und/oder C-Hg-Hyperkonjugation. Da das $\pi(b_1)$ -MO in Toluol nach dessen PE-Spektrum ⁽²⁸⁾ um $0,25 \text{ eV}$ gegenüber dem Benzol-HOMO destabilisiert ist, kann im Rahmen eines localized-bond-Modells ⁽¹⁴⁾ auf eine hyperkonjugative Destabilisierung des $\pi(b_1)$ -MO in Benzylverbindungen $\text{Ph-CH}_2\text{X}$ von $0,12 \text{ eV}$ pro gauche-ständiger C-H-Bindung geschlossen werden.* Für $\text{cis-PhCH}_2\text{HgCl}$ ($\alpha = 0^\circ$ in Abb. 6) wäre dann eine Gesamtdestabilisierung des $\pi(b_1)$ -MO von nur $2 \times 0,12 \text{ eV}$ durch Hyperkonjugation mit zwei gauche-ständigen C-H-Bindungen zu erwarten. $\text{Ph-CH}_2\text{HgCl}$ muß also auch im Gaszustand in einer Konformation vorliegen, die starke C-Hg-Hyperkonjugation erlaubt: ($\alpha = 60^\circ - 90^\circ$ in Abb. 6). Für diesen Bereich von α beträgt der Beitrag der C-H-Hyperkonjugation an der Destabilisierung des $\pi(b_1)$ -MO maximal $0,12 \text{ eV}$ (vide supra), so daß eine allein durch C-Hg-Hyperkonjugation verursachte Destabilisierung des $\pi(b_1)$ -MO von $\Delta E = 0,60 \text{ eV} - 0,12 \text{ eV} = 0,48 \text{ eV}$ resultiert. Wählt man noch das C-Hg-bindende σ_u -MO von CH_3HgCl ($\text{IP} = 10,80 \text{ eV}$) ⁽²¹⁾ als σ -Basis-MO, dann erhält man für die C-Hg-Hyperkonjugation in $\text{Ph-CH}_2\text{HgCl}$ mit einer Energiedifferenz ΔE der Basis-MOs von $10,80 \text{ eV} - 9,25 \text{ eV} = 1,55 \text{ eV}$ nach der Variationsmethode (Gl. 12b) ein Wechselwirkungsintegral β von $0,98 \text{ eV}$. Die Wechselwirkungsintegrale für die C-Hg-Hyperkonjugation in $\text{Ph-CH}_2\text{HgCl}$ und $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{HgCl}$ stimmen damit im Rahmen der Meßgenauigkeit überein.

Abschließend soll noch kurz auf die Lage des C-Hg-bindenden σ_u -MOs in $\text{Ph-CH}_2\text{HgCl}$ eingegangen werden. Das entsprechende Basis-MO liegt

* MINDO/2 ⁽¹⁸⁾ -Berechnungen nach der Baird-Methode ⁽¹⁵⁾ ergeben für die Destabilisierung des $\pi(b_1)$ -MOs in Toluol durch C-H-Hyperkonjugation unabhängig von der Konformation stets $0,24 \text{ eV}$ ⁽²⁹⁾. Das ergibt ebenfalls $0,12 \text{ eV}$ pro gauche-ständiger C-H-Bindung.

mit einem IP von 10.8_0 eV ⁽²¹⁾ genau zwischen den beiden besetzten π -MOs des Benzols, nämlich dem $\pi(e_{1g})$ -MO (IP=9,25 eV) ^(1a) und dem $\pi(a_{2u})$ -MO (IP=12,30 eV) ⁽³⁰⁾. Bei gleich großem β sollten sich nach Gl. (11) dann Stabilisierung und Destabilisierung des σ_u Basis-MOs durch Hyperkonjugation mit dem instabileren $\pi(e_{1g})$ -Basis-MO und dem stabileren $\pi(a_{2u})$ -Basis-MO kompensieren. Für das C-Hg-bindende σ_u -MO in Ph-CH₂HgCl ist daher ein unverändertes IP von 10.8_0 eV zu erwarten, so daß die entsprechende Ionisationsbande (5) mit den Banden (3) und (4) aus der Ionisation der einsamen Elektronenpaare am Cl-Atom zusammenfällt.

3.2. C-Halogen-Hyperkonjugation

3.2.1. Experimentelle Befunde zur C-Halogen-Hyperkonjugation in den Allylhalogeniden (3a)

Die Allylhalogenide $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) liegen im flüssigen und gasförmigen Zustand als ein Gemisch von cis- und gauche-Isomeren vor ⁽³¹⁾ (Abb. 9). Wegen der unterschiedlichen Population ^(31 d, e) der beiden Konformationsisomere (Konformere),

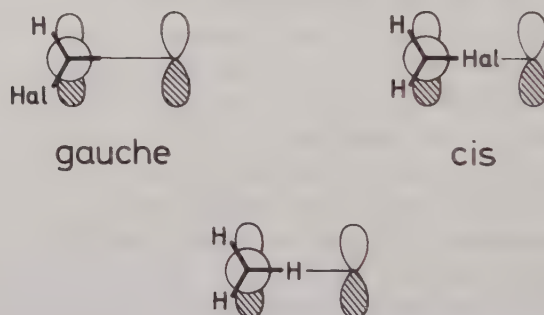


Abb. 9 gauche- und cis-Konformere der Allylhalogenide und die Konformation des Propens ⁽²⁰⁾.

kann jedoch im PE-Spektrum bei 25 °C nur die gauche-Form beobachtet werden.

Abb. 10 zeigt die PE-Spektren der Allylhalogenide und Abb. 11 das daraus und aus dem PE-Spektrum von Propen ^(4a) abgeleitete Korrelationsdiagramm. π ist das vorwiegend auf dem Vinylrest der Allylhalogenide lokalisierte π -MO. Das σ_1 -MO koppelt u.a. den Vinylteil mit dem Substituenten $-\text{CH}_2\text{X}$. Die MOs σ_2 und σ_3 sind vorwiegend auf $-\text{CH}_2\text{X}$ lokalisiert, wobei σ_3 das vorwiegend C-X-bindende MO ist. n_1 und n_2 stehen für die einsamen Elektronenpaare der Halogenatome. Sie sind für $\text{X} = \text{Br}$ (durch Spin-Bahn-Kopplung) und J (vide infra) deutlich aufgespalten.

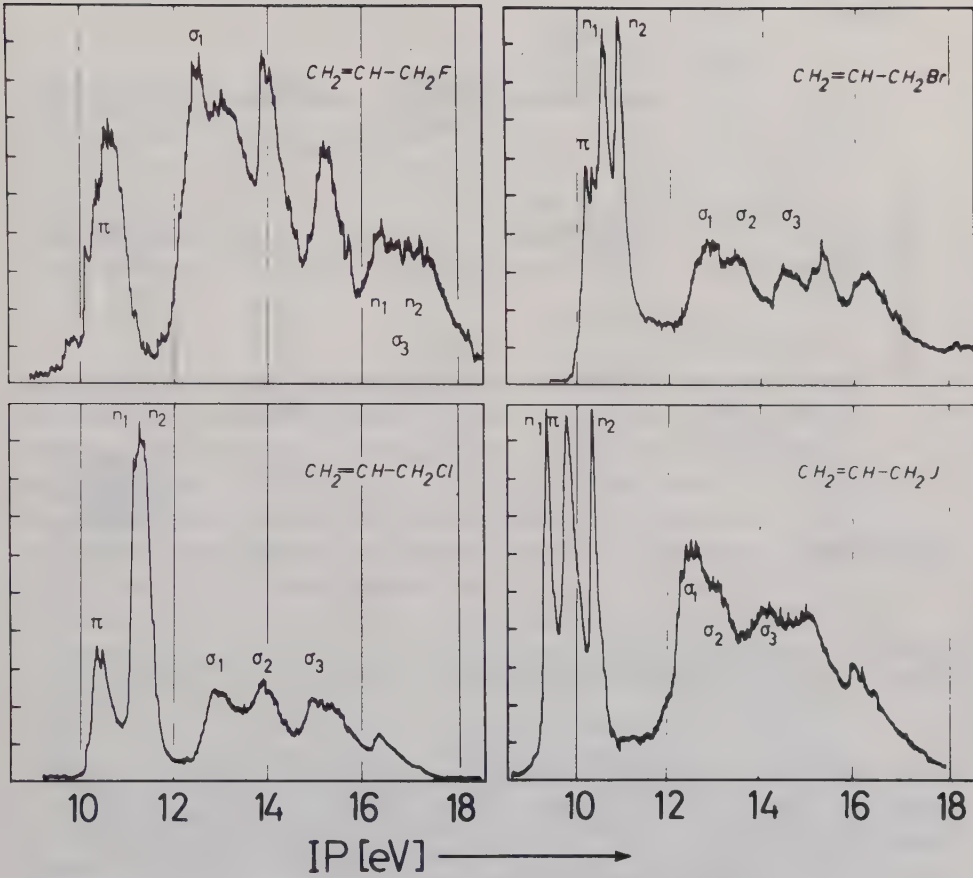


Abb. 10 PE-Spektren der Allylhalogenide

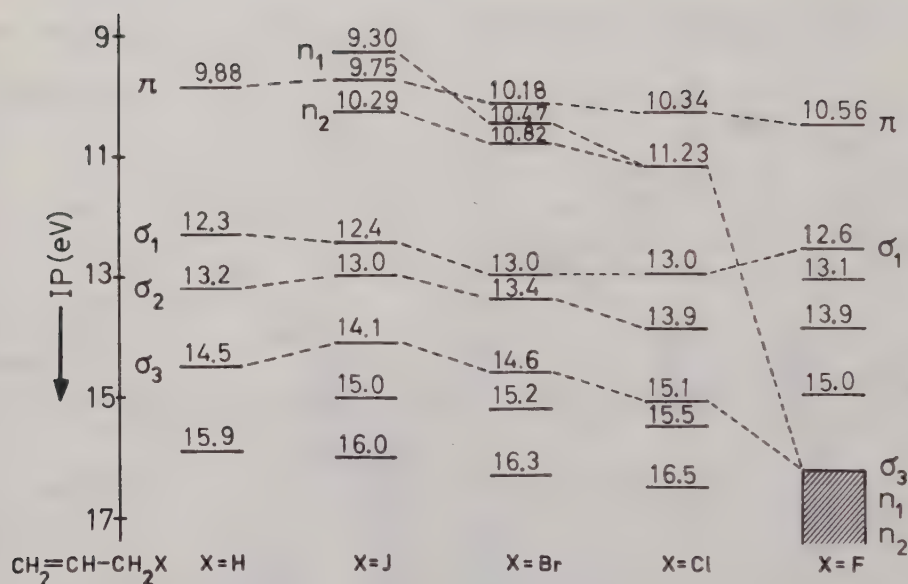


Abb. 11 Korrelationsdiagramm zu den PE-Spektren der Allylhalogenide

Im Folgenden wird die Wechselwirkung zwischen dem Substituenten $-\text{CH}_2\text{X}$ und dem auf dem Vinylteil der Allylhalogenide $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ lokalisierten π -Basis-MO* betrachtet. Fünf Mechanismen kommen dabei für die Störung des π -Basis-MOs in Frage:

- Konjugation mit den leeren d-Orbitalen der Halogenatome Cl, Br, J (π/d_π -Konjugation)
- Konjugation mit den einsamen Elektronenpaaren der Halogenatome (n/π -Konjugation).
- der induktive Effekt des Substituenten $-\text{CH}_2\text{X}$,

* Als π -Basis-MO wird bei den Allylhalogeniden, wie bei allen anderen Allylverbindungen, das $\pi(b_{2u})$ -MO des Äthens ($\text{IP}=10,51 \text{ eV}$) (1a) gewählt.

- d) C-H-Hyperkonjugation und
- e) C-Halogen-Hyperkonjugation.

CNDO/2 (16,34)-Rechnungen mit spd- und sp-Basis (Abb. 13) zeigen, daß die d-Orbitale von Cl und Br keinen nennenswerten Einfluß auf die Orbitalenergie der π -MOs und der einsamen Elektronenpaare in Allylchlorid und Allylbromid haben sollten. Wegen der stetig von F nach J zunehmenden C-Halogen-Bindungslänge ist dieser Schluß sicherlich auch für Allyljodid zulässig.

Für die Diskussion der n/π -Konjugation in Allylhalogeniden sollen die einsamen Elektronenpaare der Halogenatome in den Methylhalogeniden CH_3X ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) einerseits und das $\pi(b_{2u})$ -MO des Äthens ($\text{IP}=10,51 \text{ eV}$) ^(1a) andererseits als Basis-MOs gewählt werden. Da die einsamen Elektronenpaare des F-Atoms in CH_3F ein IP von 16 bis 18 eV ^(1a) aufweisen, ist die Differenz der Basisorbitale mit 5,5 bis 7,5 eV zu groß für eine ins Gewicht fallende n/π -Konjugation in Allylfluorid. In der Tabelle 2 sind die IPs ^(1a) der einsamen Elektronenpaare der Halogenatome in CH_3Cl , CH_3Br und CH_3J den IPs der n_1 - und n_2 -MOs in den entsprechenden Allylhalogeniden gegenüber gestellt. In Allylchlorid und Allylbromid stimmen sowohl die IPs der einsamen Elektronenpaare n_1 und n_2 als auch ihre Aufspaltung $\Delta\epsilon$ (durch Spin-Bahn-Kopplung) im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den entsprechenden Werten für CH_3Cl und CH_3Br überein. Auch die CNDO/2 (16,34)-Rechnungen für Allylchlorid und Allylbromid ergeben, wenn man nach der Baird-Methode ⁽¹⁵⁾ die Konjugation zwischen dem π -MO auf dem Vinylteil und dem Substituenten $-\text{CH}_2\text{X}$ unterbricht, keinen Hinweis auf n/π -Konjugation in diesen Molekülen. Bei Allyljodid hingegen deuten sowohl die IPs als auch

Tabelle 2

Ionisierungspotentiale der einsamen Elektronenpaare n_1 und n_2 und ihre Aufspaltung $\Delta\epsilon$ in Methyl- (1a) und Allylhalogeniden (Angaben in eV):

	CH_3Cl	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$	CH_3Br	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$	CH_3J	$\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$
n_1			10,54	10,47	9,55	9,30
n_2	11,28	11,23	10,85	10,82	10,16	10,29
$\Delta\epsilon$	< 0,10	-	0,31	0,35	0,61	0,99

die Aufspaltung* der MOs n_1 und n_2 auf eine n/π -Konjugation zusätzlich zur Spin-Bahn-Kopplung hin. Die dadurch verursachten Verschiebungen der beiden einsamen Elektronenpaare relativ zu den Basis-MOs (vide supra) betragen 0,25 eV (Destabilisierung) für n_1 und 0,13 eV (Stabilisierung) für n_2 . Ohne n/π -Konjugation, d.h. allein durch den induktiven Effekt des Substituenten- CH_2J und durch C-H- bzw. C-J-Hyperkonjugation gestört, hätte das π -MO in Allyljodid also ein IP von $9,75 \text{ eV} - 0,25 \text{ eV} + 0,13 \text{ eV} = 9,63 \text{ eV}$.

Nach Tabelle 1 übt in den Allylhalogeniden $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ der Substituent- CH_2X einen stabilisierenden induktiven Effekt (0,57 eV für $\text{X} = \text{F}$; 0,44 eV für $\text{X} = \text{Cl}$; 0,42 eV für $\text{X} = \text{Br}$ und 0,13 eV für $\text{X} = \text{J}$) auf das π -MO aus. Die IPs der rein hyperkonjugativ gestörten π -MOs der Allylhalogenide würden sich also auf $10,56 \text{ eV} - 0,57 \text{ eV} = 9,99 \text{ eV}$ ($\text{X} = \text{F}$); $10,34 \text{ eV} - 0,44 \text{ eV} = 9,90 \text{ eV}$ ($\text{X} = \text{Cl}$); $10,18 \text{ eV} - 0,42 \text{ eV} = 9,76 \text{ eV}$ ($\text{X} = \text{Br}$) und (siehe oben) $9,63 \text{ eV} - 0,13 \text{ eV} = 9,50 \text{ eV}$ verringern. Die Gesamtdestabilisierung durch C-H- und C-Halogen-Hyperkonjugation relativ zum π -Basis-MO (IP = 10,51 eV) (1a) beträgt damit für die π -MOs der Allylhalogenide: $10,51 \text{ eV} - 9,99 \text{ eV} = 0,52 \text{ eV}$ ($\text{X} = \text{F}$); $10,51 \text{ eV} - 9,90 \text{ eV} = 0,61 \text{ eV}$ ($\text{X} = \text{Cl}$); $10,51 \text{ eV} - 9,76 \text{ eV} = 0,75 \text{ eV}$ ($\text{X} = \text{Br}$) und $10,51 \text{ eV} - 9,50 \text{ eV} = 1,01 \text{ eV}$ ($\text{X} = \text{J}$).

* Nach der Theorie verhalten sich die Aufspaltungen der einsamen Elektronenpaare an den Halogenatomen X durch Spin-Bahn-Kopplung für einen vorgegebenen Molekültyp R-X wie 1 (J) : 0,44 (Br) : 0,10 (Cl). (32)

Um die allein durch C-Halogen-Hyperkonjugation verursachte Destabilisierung δE zu erhalten, muß die hyperkonjugative Destabilisierung von 0,31 eV (s.S. 14) durch eine gauche-ständige C-H-Bindung (Abb. 9) noch von diesen Beträgen subtrahiert werden. Die δE -Werte für die C-Halogen-Hyperkonjugation in den Allylhalogeniden $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ betragen also: 0,21 eV (X=F); 0,30 eV (X=Cl); 0,44 eV (X=Br) und 0,70 eV (X=J).

Als σ -Basis-MOs für die C-Halogen-Hyperkonjugation in den Allylhalogeniden werden die C-Halogen-bindenden $\sigma(a_1)$ -MOs der Methylhalogenide, CH_3X , gewählt, deren IPs (in eV) 16,2 (X=F) (33); 14,4 (1a) X=Cl; 13,5 (X=Br) (1a) und 12,5 (1a) (X=J) betragen. Die Energiedifferenz ΔE zwischen dem π -Basis-MO (IP=10,51 eV) und dem σ -Basis-MO beträgt damit für die einzelnen Allylhalogenide (in eV) 5,7 (X=F); 3,9 (X=Cl); 3,0 (X=Br) und 2,0 (X=J). Da der Quotient $\delta E/\Delta E$ für Allyljodid 0,35 beträgt, für alle anderen Allylhalogenide jedoch wesentlich kleiner als 0,3 ist, kann man die C-Halogen-Hyperkonjugation in den Allylhalogeniden noch nach der Störungstheorie zweiter Ordnung behandeln (Abb. 2). Nach Gl. (8) sollte die graphische Darstellung der Funktion $\delta E=f(1/\Delta E)$ eine Gerade durch den Ursprung mit der Steigung β^2 ergeben. Nach Abb. 12 ist das für die Allylhalogenide auch tatsächlich der Fall. Die Wurzel aus der Geradensteigung liefert dann das Wechselwirkungsintegral β für die C-Halogen-Hyperkonjugation in den Allylhalogeniden zu 1.1(3) eV, während man nach der Variationsmethode (Gl. 12b) einen Durchschnittswert von $\beta=1.2(3)$ eV erhält.

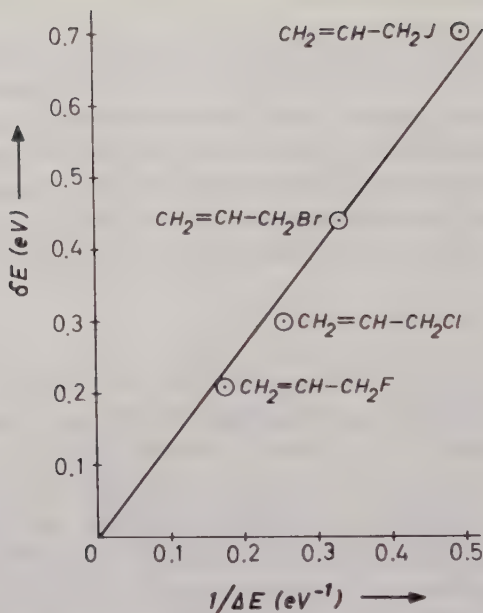


Abb. 12 Graphische Darstellung der durch C-Halogen-Hyperkonjugation verursachten Destabilisierung ΔE der π -MOs der Allylhalogenide als Funktion des Kehrwertes der Energiedifferenz ΔE der Basisorbitale.

3.2.2. Theoretische Befunde zur C-Halogen-Hyperkonjugation in den Allylhalogeniden

Für die Allylverbindungen $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) wurden CNDO/2 (16,34) Rechnungen mit sp und spd-Basis durchgeführt. Im Falle der spd-Basis wurden noch zusätzlich CNDO/2 (16,34)-Rechnungen mit unterbrochener (15) $\pi/\text{CH}_2\text{X}$ -Konjugation* ausgeführt. In Abb. 13 sind die so berechneten MO-Energien für die π -MOs sowie die einsamen Elektronenpaare n_1 und n_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) aufgetragen. Alle Energien in Abb. 13 beziehen sich auf die gauche-Konformation mit $\alpha = 120^\circ$ (siehe Abb. 9,14).

* Darunter ist die Konjugation zwischen dem auf dem ungesättigten Teil des Moleküls (hier Vinylteil) lokalisierten π -MO und allen auf dem Substituenten- CH_2X lokalisierten MOs zu verstehen.

Wie schon erwähnt, liegt nach den in Abb. 13 dargestellten MO-Energien keine nennenswerte n/π - oder $\pi/d\pi$ -Konjugation in Allylchlorid oder -bromid vor. n/π -Konjugation konnte auch experimentell für diese beiden Moleküle ausgeschlossen werden (Tabelle 2).

Die CNDO/2 (16,34)-Rechnungen unter Ausschluss (15) der $\pi/-CH_2X$ -Konjugation liefern die nur noch induktiv gestörten π -MOs. Ihre induktive Stabilisierung relativ zum π -Basis-MO, also dem $\pi(b_{2u})$ -MO des Äthens (MO-Energie nach CNDO/2 (16): - 16,10 eV) beträgt nach Abb. 13 (in eV): 0,03 (X=H); 0,53 (X=F); 0,46 (X=Cl) und 0,44 (X=Br). In Tabelle 3 sind diese Werte den experimentell ermittelten induktiven Effekten gegenüber gestellt. Die Übereinstimmung ist gut.

Nach Berücksichtigung des induktiven Effektes ist für die in Abb. 13 aufgeführten Allylverbindungen also nach Theorie und Experiment die Gesamtdestabilisierung der π -MOs relativ zum σ -Basis-MO (d.h. dem $\pi(b_{2u})$ -MO des Äthens) gleich ihrer Destabilisierung durch C-H- und C-Halogen-Hyperkonjugation. In Abb. 13 ist diese hyperkonjugative Destabilisierung durch schwarze Pfeile symbolisiert und in Tabelle 3 neben den experimentellen Werten aufgeführt. Letztere werden von den nach CNDO/2 (15, 16, 34) berechneten Beträgen um den hinreichend konstanten Faktor $3,4 \pm 0,3$ übertroffen.

Tabelle 3 Experimentelle und nach CNDO/2 berechnete Werte für a) den induktiven Effekt von $-CH_2X$ und b) die Gesamtdestabilisierung $\delta E_{ges.}$ der π -MOs durch C-H- und C-Halogen-Hyperkonjugation in den Allylverbindungen $CH_2=CH-CH_2X$ (X=H,F,Cl,Br) (siehe Text).

X	ind. Effekt (eV)		$\delta E_{ges.}$ (eV)		$\delta E_{ges.}$ (ber.)
	exp.	ber.	exp.	ber.	$\delta E_{ges.}$ (exp.)
H	0,0 *	0,03	0,63	1,95	3,1
F	0,57	0,53	0,52	1,60	3,1
Cl	0,44	0,46	0,61	2,24	3,7
Br	0,42	0,44	0,75	2,68	3,6

*) Aus den IPs der $\pi("a_2")$ -MOs von Toluol (9,25 eV) (28) und p-Dimethylbenzol (9,15 eV) (28).

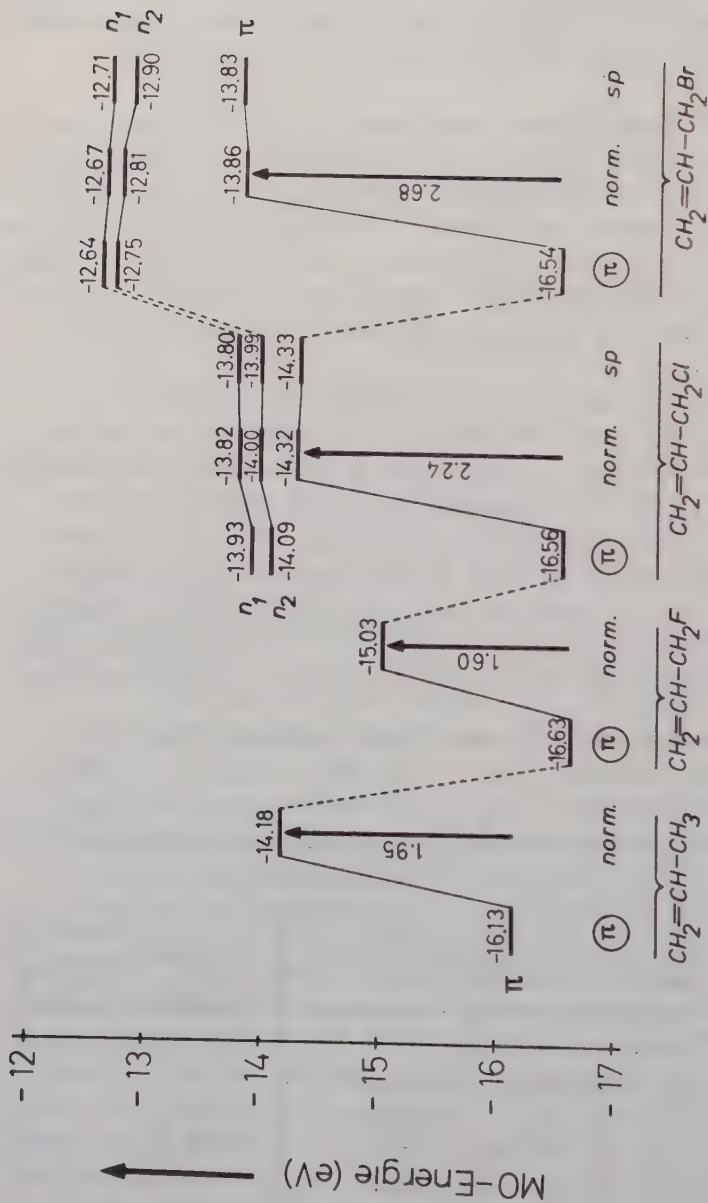


Abb. 13

Nach CNDO/2 berechnete MO-Energien der n_1 , n_2 - und π -MOs der Allylhalogenide $\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) und zum Vergleich des π -MOs von Propen (siehe Text). π steht für unterbrochene $\pi/\text{CH}_2\text{X}$ -Konjugation.

Die CNDO/2 (16,34)-Rechnungen nach der Baird-Methode (15) lassen bei den Allylhalogeniden $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ nicht nur die π/σ -, π/σ^* - und σ/π^* -Konjugation — also die Hyperkonjugation — sondern auch die n/π -, n/π^* - und π/d_π -Konjugation unberücksichtigt. Die Differenz aus den Gesamtbindungsenergien der normalen CNDO/2-Rechnung und ihrer Baird-Variante ist also strenggenommen gleich der gesamten Konjugationsenergie (E_{Kon}) zwischen dem Substituenten $-\text{CH}_2\text{X}$ und den beiden auf dem Vinylrest lokalisierten π - und π^* -Basis-MOs ($\pi/\text{CH}_2\text{X}$ -Konjugation). Nur für $\text{X}=\text{H}$ bzw. $\text{X}=\text{Methyl}$ ist E_{Kon} mit der nach (Gl. 15) definierten Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} identisch.

In Abb. 14 sind die mit der CNDO/2 (15,16,34)-Methode für Allylfluorid, -chlorid und -bromid sowie Propen berechneten Konjugationsenergien E_{Kon} in Abhängigkeit vom Torsionswinkel α als fett durchgezogene Kurven eingetragen. In Tabelle 4 sind die aus Abb. 14 entnommenen Torsionswinkel (Diederwinkel) α für maximale Stabilisierung durch Konjugation den experimentellen Werten von α für die stabilste Konformation gegenübergestellt. Man erkennt, daß die Stabilisierung der gauche-Konformationen durch $\pi/\text{CH}_2\text{X}$ -Konjugation bei den Allylhalogeniden vom Fluorid zum Bromid (und wohl auch Jodid) zunimmt, während die Konjugationsenergie E_{Kon} für die cis- ($\alpha=0^\circ$) - bzw. trans- ($\alpha=180^\circ$)-Konformationen der angeführten Allylverbindungen einschließlich Propen praktisch gleich ist.

Um den Anteil der π/d_π -Konjugation an der gesamten Konjugationsenergie abzuschätzen, wurden in den CNDO/2-Rechnungen diejenigen Fockmatrixelemente $F_{\mu\nu}$ vor jedem SCF-Zyklus identisch Null gesetzt, die einem d-AO ϕ_μ auf dem Halogenatom und einem das π -Basis-MO aufbauenden p_π -AO ϕ_ν zugeordnet sind. Dieses Verfahren entspricht also einer selektiven Konjugationsunterbrechung zwischen Basis-AOs bzw. -MOs. In Abb. 14 sind die so unter Ausschluß von π/d_π -Konjugation berechneten Konjugationsenergien als dünn gestrichelte Kurven für Allylchlorid und -bromid eingetragen. Ihre Maxima liegen für beide Moleküle bei $\alpha=110^\circ$.

Mit dem oben beschriebenen Verfahren (35) zur selektiven Konjugationsunterbrechung kann auch die n/π - bzw. n/π^* -Konjugation

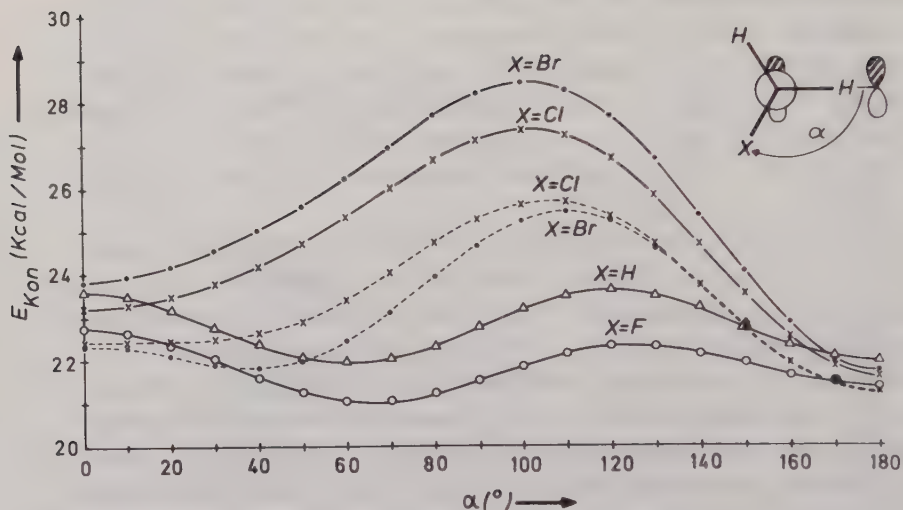


Abb. 14 Nach CNDO/2 berechnete Konjugationsenergien E_{Kon} (fett durchgezogene Kurven) für $CH_2=CH-CH_2X$ ($X=H, F, Cl, Br$) als Funktion des Torsionswinkels α . E_{Kon} ist stabilisierend. Die dünn gestrichelten Kurven entsprechen Konjugationsenergien unter Ausschluß von $\pi/d\pi$ -Konjugation.

in den Allylhalogeniden — allerdings nur für die cis ($\alpha=0^\circ$) - oder trans ($\alpha=180^\circ$)-Konformation — unterbrochen werden. Ihr Anteil an der gesamten Konjugationsenergie ist hier wesentlich kleiner als der der $\pi/d\pi$ -Konjugation und somit vernachlässigbar.

Nach Tabelle 4 sollte dann bei den Allylhalogeniden $CH_2=CH-CH_2X$ ($X= F, Cl, Br$) nahezu die gesamte Konjugationsenergie auf Hyperkonjugation zurückzuführen sein. Im Zusammenhang mit Abb. 14 erkennt man, daß die größtmögliche Stabilisierung durch Hyperkonjugation ein Grund dafür ist, daß die Allylhalogenide und Propen gerade bei den in Tabelle 4 angeführten experimentellen Diederwinkeln α ihre stabilste Konformation einnehmen.

Tabelle 4

Zum Zusammenhang zwischen $\pi/\text{CH}_2\text{X}$ -Konjugation bzw. Hyperkonjugation und Konformation bei den Allylverbindungen $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). E_{Kon} steht für die Konjugationsenergie und α für den Diederwinkel (vergl. Abb. 14 und Text):

X	α für maximale E_{Kon}	α für die nach experimentellen Daten stabilste Konformation	Maximalwert von E_{Kon}	davon zurückzuführen auf $\pi/\text{d-Konj.}$	E_{Kon} für $\alpha=120^\circ$
H	$0^\circ; 120^\circ$	$0^\circ; 120^\circ$ (20a, b)	23,6 Kcal/Mol	0 %	23,6 Kcal/Mol
F	0°	0° (31b)	22,8 Kcal/Mol	0 %	22,3 Kcal/Mol
Cl	105°	$122,4^\circ$ (31c)	27,3 Kcal/Mol	6 %	26,6 Kcal/Mol
Br	100°	120° (31a, e)	28,4 Kcal/Mol	11 %	27,6 Kcal/Mol

Der Anteil der $\pi/\text{d}\pi$ -Konjugation an E_{Kon} ist bei $\alpha=70^\circ$ maximal.

3.2.3. Vergleich mit anderen Arbeiten

In einer nach der Publikation von loc. cit. 3a erschienenen Arbeit von C.W. Worell wird die Aufspaltung der einsamen Elektronenpaare n_1 und n_2 in den PE-Spektren der Allylhalogenide diskutiert ⁽³⁶⁾. Dabei geht er im Gegensatz zu dieser Arbeit bei Allyljodid von der Orbitalsequenz n_1, n_2, π aus (vergl. Abb. 10, 11, 15).

Abb. 15 zeigt das PE-Spektrum von Allyljodid mit gedehnter Abszisse im Bereich der ersten 3 Ionisationsbanden. Für die hier getroffene Zuordnung n_1, π, n_2 und gegen die von Worell sprechen

- a) die Halbwertsbreiten der Banden (1), (2) und (3) von 0,18 eV; 0,35 eV und 0,12 eV sowie
- b) die Schwingungsfineinstruktur der Bande (3) mit $\tilde{\nu} = 1550 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$.

Der C=C-Valanzschwingung im gasförmigen Allyljodid wird eine Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 1635 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet ⁽³⁷⁾. Das Bande (3) zugeordnete MO kann damit nur wenig Beitrag zur C=C-Bindung leisten. Die den π -MOs von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ zugeordneten Banden zeigen dagegen mit Schwingungsfineinstrukturen von $1250 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ (vergl. Abb. 10) eine deutliche Frequenzabnahme relativ zur C=C-Schwingung im Molekülgrundzustand mit $\tilde{\nu} = 1646 \text{ cm}^{-1}$ (-Cl) ⁽³⁷⁾ bzw. $\tilde{\nu} = 1639 \text{ cm}^{-1}$ (-Br) ⁽³⁷⁾. Außerdem ist ein Intensitätsunterschied wie zwischen dem $\text{O} \rightarrow \text{O}'$ - und $\text{O} \rightarrow \text{I}'$ -Übergang von Bande (3) völlig ungewöhnlich für olefinische π -MOs (vergl. Abb. 11 sowie loc.cit. 1a). Da in Abb. 15 die Banden mit der geringsten Halbwertsbreite den größten lone-pair-Charakter haben sollten (vergl. loc.cit. 1b, Seite 142f), läßt sich nur die Orbitalsequenz n_1, π, n_2 mit dem PE-Spektrum von Allyljodid in Einklang bringen. Daß Bande (1) eine etwas größere Halbwertsbreite als Bande (3) hat, läßt sich nach Tabelle 2 damit erklären, daß n_1 stärker mit dem π -MO koppelt als n_2 .

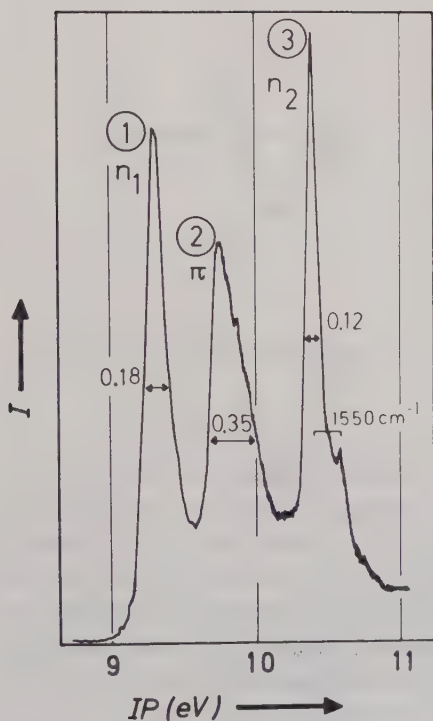


Abb. 15 PE-Spektrum von Allyljodid mit gedehnter Abszisse (vergl. Text).

3.2.4. Experimentelle Befunde zur C-Halogen-Hyperkonjugation in den Benzylhalogeniden⁽³⁶⁾ und deren bevorzugte Konformation

In Lösung liegen Benzylchlorid, -bromid und -jodid in gauche-Konformationen vor (Abb. 16)⁽³⁸⁾. Welche Konformationen die Benzylhalogenide in Gasphase bevorzugen, ist bisher unbekannt. Wie bei Allyl- und Benzylquecksilberchlorid soll hier geprüft werden, ob die PE-Spektren der Benzylhalogenide Aussagen über deren Konformation(en) in Gasphase zulassen.

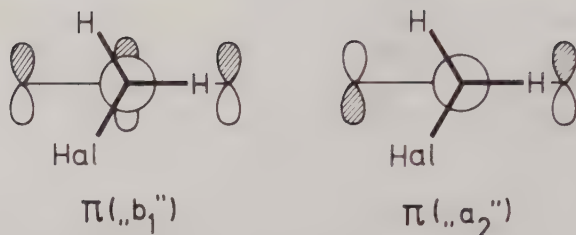


Abb. 16 gauche-Konformation der Benzylhalogenide mit $\pi("b_1")$ - bzw. $\pi("a_2")$ -MO

Abb. 17 zeigt die PE-Spektren der Benzylhalogenide $\text{Ph-CH}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). Durch Vergleich mit den PE-Spektren von Benzol ^(1a), Ph-H , und den Methylhalogeniden ^(1a), CH_3X , gelangt man zu folgender Interpretation: Die Banden ① und ② sind in allen Spektren den vorwiegend am Phenylrest lokalisierten MOs $\pi("b_1")$ bzw. $\pi("a_2")$ zuzuordnen (vergl. Abb. 8,16), während ③ und ④ stets die Ionisationsbanden der durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen einsamen Elektronenpaare der Halogenatome darstellen.

Für die Wechselwirkung zwischen dem Substituenten $-\text{CH}_2\text{X}$ und den auf dem Phenylrest lokalisierten π -Basis-MOs* kommen wieder die schon bei den Allylhalogeniden diskutierten (s.S.24) fünf Mechanismen in Frage. Da das $\pi("a_2")$ -MO der Benzylhalogenide an der Substitutionsstelle einen Knoten aufweist, sollte es nur durch den induktiven Effekt des Substituenten $-\text{CH}_2\text{X}$ beeinflusst werden und zwar schwächer als das $\pi("b_1")$ -MO (vergl. Abb. 17).

*) Wie bei allen Phenyl- und Benzylverbindungen wird hier das $\pi(e_{1g})$ -HOMO des Benzols (IP=9,25 eV)^(1a) als Basis-MO für die MOs $\pi("b_1")$ und $\pi("a_2")$ gewählt.

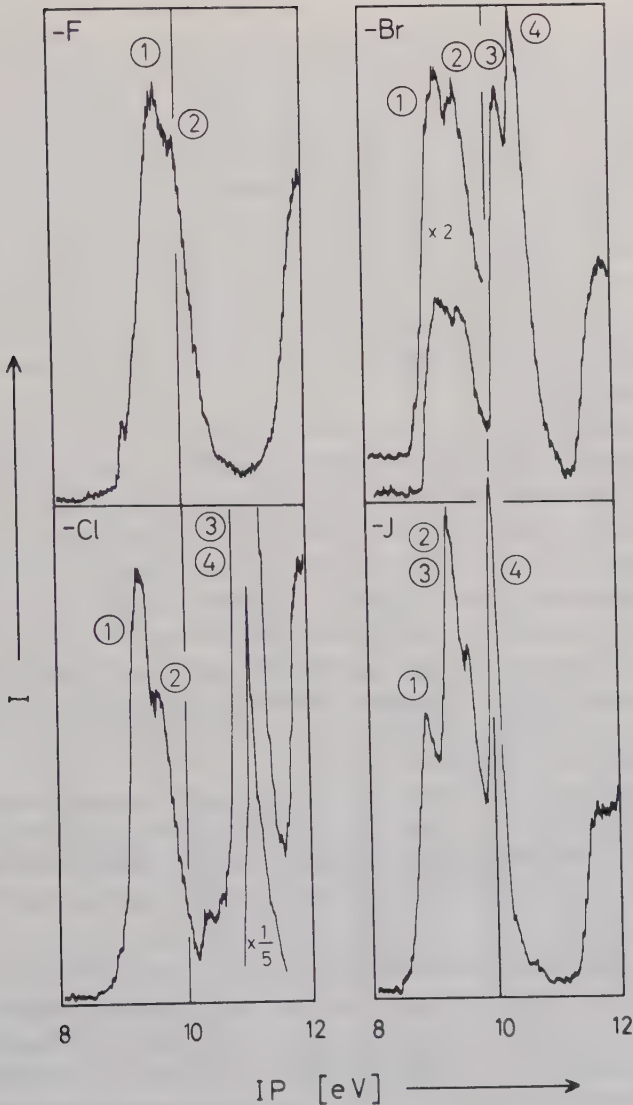


Abb. 17 Die PE-Spektren der Benzylhalogenide $\text{Ph-CH}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ und J). Die gemessenen vertikalen Ionisierungspotentiale betragen in eV: $\text{Ph-CH}_2\text{F}$: ① 9,55 ② 9,80;
 $\text{Ph-CH}_2\text{Cl}$: ① 9,30 ② 9,60 ③ 10,90 ④ 10,90;
 $\text{Ph-CH}_2\text{Br}$: ① 9,23 ② 9,55 ③ 10,22 ④ 10,50;
 $\text{Ph-CH}_2\text{J}$: ① 8,91 ② ? ③ 9,28 ④ 9,98 .

Um zu entscheiden, ob n/π ("b₁")-Konjugation in den Benzylhalogeniden vorliegt, wird analog zur entsprechenden Diskussion bei den Allylhalogeniden vorgegangen. Als n -Basis-MOs werden die einsamen Elektronenpaare n_1 und n_2 der Halogenatome in den Methylhalogeniden und als π -Basis-MO das $\pi(e_{1g})$ -HOMO des Benzols (IP=9,25 eV) (1a) gewählt. Die Aufspaltungen $\Delta\epsilon$ der einsamen Elektronenpaare n_1 und n_2 der Halogenatome stimmen für die Methyl- und Benzylhalogenide nach Tabelle 5 soweit überein, daß keine nennenswerte n/π -Kopplung in letzteren vorliegen sollte. Da die Energiedifferenz der Basis-Orbitale für die n/π -Konjugation in Benzylfluorid 6,5 bis 8,5 eV beträgt (vergl. S.25), sollte diese Konjugation auch in Ph-CH₂F keine Rolle spielen. Die IPs der n_1 - und n_2 -MOs liegen für Benzylchlorid, -bromid und -jodid jedoch um etwa 0,3 eV niedriger als für die entsprechenden Methyl- und Allylhalogenide. Diese Destabilisierung durch Erhöhen der negativen Überschussladung (Nettoladung) an den Cl-, Br- und J-Atomen ist nach CNDO/2-Rechnungen jedoch nicht auf π/d_π -Konjugation zurückzuführen.

Tabelle 5 Ionisierungspotentiale der n_1 - und n_2 -MOs sowie ihre Aufspaltung in den Methyl-^(1a) und Benzylhalogeniden (alle Beträge in eV):

	CH ₃ Cl	Ph-CH ₂ Cl	CH ₃ Br	Ph-CH ₂ Br	CH ₃ J	Ph-CH ₂ J
n_1			10,54	10,22	9,55	9,28
	11,23	10,90				
n_2			10,85	10,50	10,16	9,98
$\Delta\epsilon$	<0,10	0,0	0,31	0,28	0,61	0,70

Das π ("b₁")-MO der Benzylhalogenide wird also nur durch den induktiven Effekt des Substituenten -CH₂X sowie C-H und/oder C-Halogen-Hyperkonjugation nennenswert gestört. Dabei wird es rela-

tiv zum π -Basis-MO um $-0,30$ eV ($X=F$); $-0,05$ eV ($X=Cl$); $0,02$ eV ($X=Br$) und $0,34$ eV ($X=J$) für die einzelnen Benzylhalogenide verschoben. Bei Benzylfluorid und -chlorid übertrifft also die induktive Stabilisierung die hyperkonjugative Destabilisierung. Nimmt man an, daß der Substituent $-CH_2X$ an dem $\pi("b_1")$ -MO des Benzylhalogenids $Ph-CH_2X$ die gleiche induktive Stabilisierung wie an dem π -MO des Allylhalogenids $CH_2=CH-CH_2X$ hervorruft, so erhält man schließlich für die rein hyperkonjugative Destabilisierung der $\pi("b_1")$ -MOs in den Benzylhalogeniden (vergl. Tabelle 1): $0,27$ eV ($X=F$); $0,39$ eV ($X=Cl$); $0,44$ eV ($X=Br$) und $0,47$ eV ($X=J$).

Da die hyperkonjugative Destabilisierung des $\pi("b_1")$ -MO in Benzylderivaten $Ph-CH_2X$ durch zwei gauche-ständige H-Atome nur $0,25$ eV betragen sollte (vergl. S. 20), ist für Benzylchlorid, -bromid und -jodid auch in der Gasphase eine cis-Konformation ($\alpha=0^\circ$, vergl. Abb. 19) als stabilste Konformation auszuschließen. Benzylchlorid, -bromid und -jodid bevorzugen danach in Gasphase (wie in Lösung) eine Konformation, die durch eine stark aus der Knotenebene des $\pi("b_1")$ -MO herausgedrehte C-Halogen-Bindung (vergl. Abb. 16) beträchtliche C-Halogen-Hyperkonjugation ermöglicht. Für gauche-Benzylhalogenide mit einem Diederwinkel α zwischen 60° und 120° (vergl. Abb. 19) läßt sich der Anteil der C-H-Hyperkonjugation an der hyperkonjugativen Gesamtdestabilisierung des $\pi("b_1")$ -MO auf maximal $0,12$ eV abschätzen (vergl. Seite 20), so daß man für Benzylchlorid, -bromid und -jodid eine rein durch C-Halogen-Hyperkonjugation verursachte Destabilisierung δE des $\pi("b_1")$ -MO von $0,27$ eV ($X=Cl$), $0,32$ eV ($X=Br$) und $0,35$ eV ($X=J$) erhält. Mit (Gl. 12b) erhält man daraus nach der Variationsmethode für das Wechselwirkungsintegral β der C-Halogen-Hyperkonjugation in den Benzylhalogeniden die in Tabelle 6 angegebenen Beträge, die ausgezeichnet mit dem mittleren β von $1,2$ (3) eV für die C-Halogen-Hyperkonjugation in den Allylhalogeniden übereinstimmen.

Mit einem β von $1,2$ erhält man nach (Gl. 11) und Tab. 6 für $X=F$ ein δE von $0,20$ eV. Für gauche-Benzylfluorid würde man also eine hyperkonjugative Gesamtdestabilisierung des $\pi("b_1")$ -MO von $0,12$ eV + $0,20$ eV = $0,32$ eV erwarten gegenüber $0,25$ eV für cis-Benzylfluorid. Der experimentelle Wert von $0,27$ eV läßt daher keine Aussage über die stabilste Konformation von Benzylfluorid in der Gasphase zu.

Tabelle 6

Wichtige Größen zur C-Halogen-Hyperkonjugation in den Benzylhalogeniden $\text{Ph-CH}_2\text{X}$: δE -Werte, Energien E der Basis-MOs, deren Energiedifferenz ΔE und das Wechselwirkungsintegral β (alle Größen in eV).

X	δE	E (π -Basis-MO)	E (σ -Basis-MO)	ΔE	β
F	-	9,25 ^(1a)	16,2 ⁽²⁷⁾	7,0	-
Cl	0,27	9,25 ^(1a)	14,4 ^(1a)	5,2	1,2(2)
Br	0,32	9,25 ^(1a)	13,5 ^(1a)	4,3	1,2(2)
J	0,35	9,25 ^(1a)	12,5 ^(1a)	3,3	1,1(3)

3.2.5. Theoretische Befunde zur C-Halogen-Hyperkonjugation in den Benzylhalogeniden

Für die gauche-Konformation ($\alpha=60^\circ$, vergl. Abb. 16,19) der Benzylverbindungen $\text{Ph-CH}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) wurden CNDO/2^(16,34)-Rechnungen mit sp- und spd-Basis sowie mit spd-Basis bei unterbrochener⁽¹⁵⁾ $\pi/\text{CH}_2\text{X}$ -Konjugation* durchgeführt. Die so berechneten MO-Energien sind für die MOs $\pi("b_1")$, $\pi("a_2")$ sowie n_1 und n_2 (für $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) in Abb. 13 aufgetragen. Für Benzylfluorid, dessen Konformation in Lösung und Gasphase noch unbekannt ist, ist auch noch die jeweilige MO-Energie für die cis-Konformation ($\alpha=0^\circ$, vergl. Abb.19) eingetragen, falls sie vom entsprechenden Betrag für die gauche-Konformation abweicht.

Nach den CNDO/2-MO-Energien liegen in gauche-Benzylchlorid weder π/d_π - noch n/π -Konjugation vor, während in gauche-Benzylbromid zwar ebenfalls keine π/d_π - jedoch $n_1/\pi("b_1")$ -Konjugation auftritt.

*Vergl. mit der Fußnote auf Seite 28 !

Das Vorliegen von n_1/π ("b₁")-Konjugation in gauche-Benzylbromid nach CNDO/2 ist jedoch ein Artefakt dieser SCF-LCAO-Methode (Vergl. Tab. 5). Da hier für das rein hyperkonjugativ gestörte π ("b₁")-MO eine CNDO/2-MO-Energie von ca. -12,8 eV zu erwarten ist, weist dieses nämlich zum n_1 -Basis-MO mit einer CNDO/2-MO-Energie von -12,50 eV nur die geringe Energiedifferenz von 0,3 eV auf. Nach dem PE-Spektrum von Benzylbromid (Abb. 17) beträgt diese Energiedifferenz in Wirklichkeit jedoch 2,0 eV.

In Abb. 19 ist die nach CNDO/2 (15,16,34) berechnete $\pi/\text{CH}_2\text{X}$ -Konjugationsenergie E_{Kon} der Benzylverbindungen $\text{Ph-CH}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) als Funktion des Diederwinkels α aufgetragen (fett durchgezogene Kurven). Für $\alpha=0^\circ$ und 180° ist E_{Kon} für alle angeführten Benzylverbindungen praktisch gleich — ein Indiz dafür, daß hier im wesentlichen nur die C-H-Hyperkonjugation zur Konjugationsenergie beiträgt. Nach dem Verfahren zur selektiven Konjugationsunterbrechung (35) (s.S.31) wurde für $\text{X}=\text{Cl}$ und $\text{X}=\text{Br}$ auch noch die $\pi/\text{CH}_2\text{X}$ -Konjugationsenergie ohne π/d_π -Anteil berechnet (dünn gestrichelte Kurven). Während bei Toluol die $\pi/\text{CH}_2\text{X}$ -Konjugationsenergie bzw. Hyperkonjugationsenergie (für Ph-CH_3 gilt: $E_{\text{Kon}} = E_{\text{Hyp}}$) für alle Konformationen praktisch konstant ist, wächst sie für Benzylfluorid leicht und für Benzylchlorid und -bromid stark an, wenn man von einer cis ($\alpha=0^\circ, 180^\circ$) zur $\alpha=90^\circ$ -Konformation übergeht. Diese Aussage gilt auch für die $\pi/\text{CH}_2\text{X}$ -Konjugationsenergie ohne π/d_π -Anteil. Dieser beträgt maximal 7 % ($\text{Ph-CH}_2\text{Cl}$) bzw. 14 % ($\text{Ph-CH}_2\text{Br}$)* der gesamten $\pi/\text{CH}_2\text{X}$ -Konjugationsenergie.

Die energetischen Effekte aus der n/π - bzw. n/π^* -Konjugation lassen sich bei den Benzylhalogeniden für $\alpha \neq 0^\circ$ bzw. $\alpha \neq 180^\circ$ nicht selektiv berechnen. Man kann jedoch davon ausgehen, daß die $\pi/\text{CH}_2\text{X}$ -Konjugationsenergie ohne π/d_π -Anteil und die Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} für die Benzylhalogenide annähernd gleich sind und als Funktion von α einen vergleichbaren Verlauf zeigen. Daß Benzylchlorid, -bromid und -jodid sowohl in Lösung als auch in Gasphase Konformationen mit stark aus der Atomebene des Phenylrings herausgedrehter C-Halogen-Bindung bevorzugen, ist offenbar zumindest

* Das lokale Minimum bei Benzylbromid für $\alpha=90^\circ$ ist darauf zurückzuführen, daß der π/d_π -Anteil an der gesamten Konjugationsenergie hier bei $\alpha=75^\circ$ maximal ist. Für Benzylchlorid ist er bei 90° maximal.

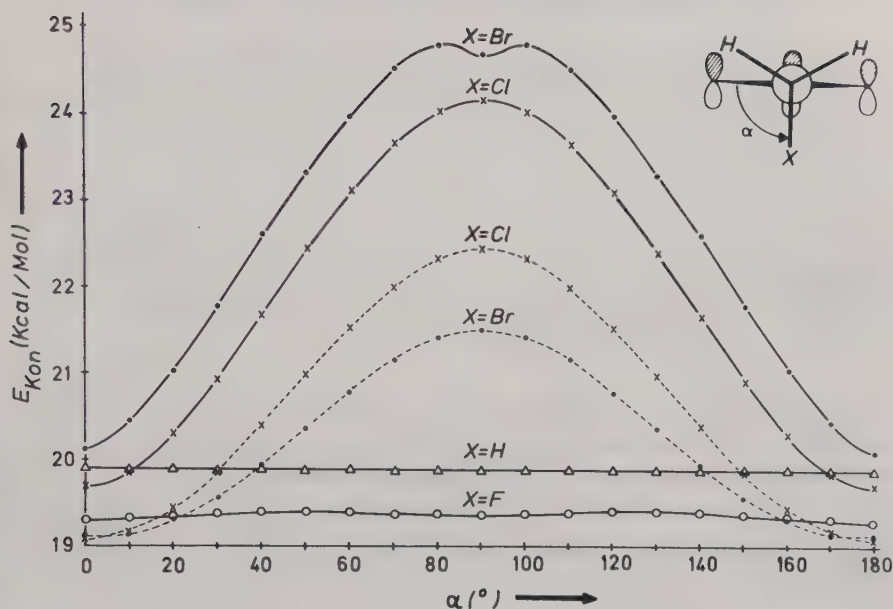


Abb. 19 $\pi/\text{CH}_2\text{X}$ -Konjugationsenergie E_{Kon} für die Benzylverbindungen $\text{Ph-CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{H, F, Cl, Br}$) als Funktion des Diederwinkels α (vergl. Text). E_{Kon} ist stabilisierend.

teilweise auf die relativ zur cis-Konformation erhöhte $\pi/\text{CH}_2\text{X}$ -Konjugationsenergie, insbesondere Hyperkonjugationsenergie, zurückzuführen.

3.3. C-P- und C-As-Hyperkonjugation

3.3.1. Zur Stereochemie von Allyl-, Benzyl-, Vinyl- und Phenyl- derivaten des Stickstoffs, Phosphors und Arsens

Im Abschnitt 3.3. wird die C-P- und C-As-Hyperkonjugation in Allyl-, Benzyl-, Vinyl- und Phenylderivaten des Typs $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{XR}_2$, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{XR}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{XR}_2$ und $\text{Ph}-\text{XR}_2$ mit $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ und $\text{R} = n\text{-Bu}$ (für Phosphine) und $\text{R} = \text{Me}$ (für Arsine) untersucht. Durch die spezielle Geometrie der Gruppierungen C-PR_2 und C-AsR_2 wird die Stereochemie der oben genannten Phosphine und Arsine komplizierter als bei den entsprechenden Quecksilberchloriden oder Halogeniden. Deshalb soll zunächst auf die Stereochemie der hier zu betrachtenden (s.o.) Phosphine und Arsine eingegangen werden.

Die Schweratome von Trimethylamin, -phosphin und -arsin liegen in den Ecken einer trigonalen Pyramide mit C_{3v} -Symmetrie. Die C-X-C-Valenzwinkel nehmen dabei in der Reihenfolge $\text{X}=\text{N}$ ($110,9^\circ$ (39)) $\text{X}=\text{P}$ ($98,6^\circ$ (40a) bzw. $98,9^\circ$ (40b)) und $\text{X}=\text{As}$ (96° (41)) ab, während die C-X-Bindungslängen in dieser Reihenfolge zunehmen: $1,451 \text{ \AA}$ (39) für C-N; $1,846 \text{ \AA}$ (40a,b) für C-P und $1,959 \text{ \AA}$ (41) für C-As.

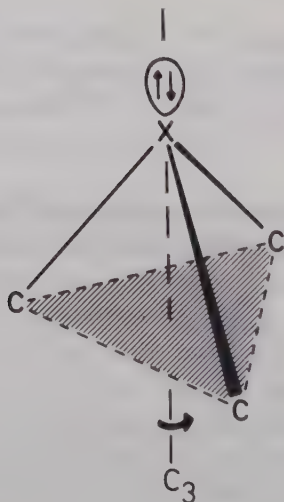


Abb. 20

Schweratomgerüst von $\text{X}(\text{CH}_3)_3$ mit $\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$ (s. Text)

Ähnliche Geometrien sind für höhere Trialkylderivate des Ammoniaks, Phosphins und Arsins zu erwarten.

Für die Allyl- und Benzylverbindungen vom Typ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{XR}_2$ und $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{XR}_2$ ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) werden dann gleichzeitig zwei konformationsbestimmende Rotationen möglich, selbst wenn man R als punktförmigen Substituenten betrachtet: es kann nämlich Rotation sowohl um die C-C-Einfachbindung als auch um die $-\text{CH}_2-\text{XR}_2$ -Bindung erfolgen (vergl. Abb. 21).

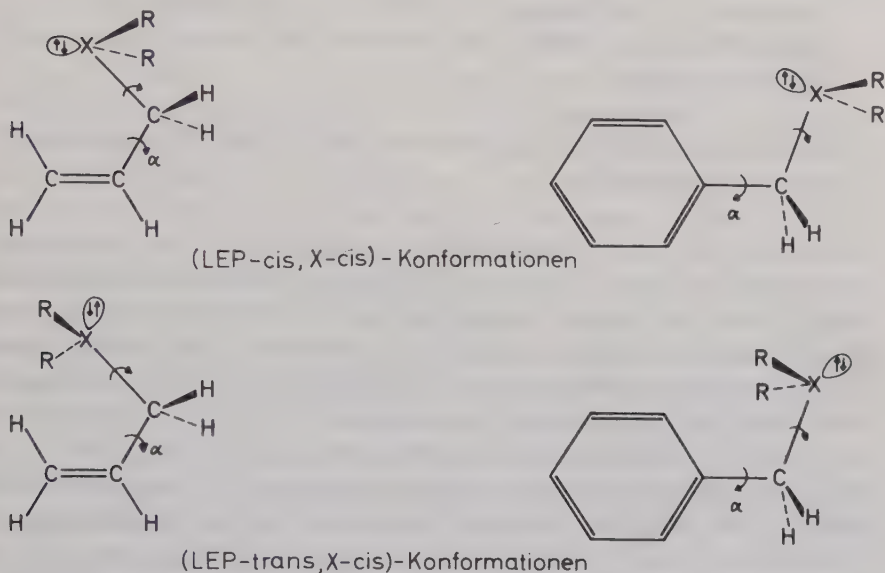
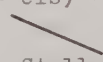


Abb. 21 Konformationsbestimmende Rotationen in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{XR}_2$ und $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{XR}_2$ mit $\text{X}=\text{N}, \text{P}$ und As (vergl. Text)

Zwei extreme Stellungen des einsamen Elektronenpaares LEP (=lone-electron-pair) relativ zum Vinylrest von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{XR}_2$ und relativ zum Phenylrest von $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{XR}_2$ sind denkbar: eine LEP-cis-Stellung und eine LEP-trans-Stellung (vergl. Abb. 21). Für beide Extremlagen des einsamen Elektronenpaares kann nun noch Rotation um die C-C-Einfachbindungen von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{XR}_2$ und $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{XR}_2$ erfolgen. Dabei kann das Atom X z.B. eine

cis- ($\alpha = 0^\circ$, Abb. 22), gauche- ($\alpha \approx 120^\circ$, Abb. 22) oder trans* ($\alpha = 180^\circ$, Abb. 22) Stellung einnehmen, um wiederum nur ausgezeichnete Lagen zu nennen. Die vollständige Benennung für eine herausgegriffene Konformation von Allylamin, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, wäre also (vergl. loc.cit. 42a):

(LEP - trans, N - cis) - Allylamin	
 Stellung des einsamen Elektronenpaares rela- tiv zum Vinylrest	 Stellung des N-Atoms relativ zur C=C-Bindung

Die (LEP-trans, X-cis)-Konformation ist in Abb. 21 unten links (X=N, R=H) dargestellt.

Leider ist bisher nichts über die Konformationen der Benzylverbindungen $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{XR}_2$ (X=N,P,As) bekannt. Bei den Allylverbindungen $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{XR}_2$ der Gruppe-V-Elemente liegen bisher lediglich Konformationsuntersuchungen für die einfachste Verbindung dieses Typs, nämlich Allylamin, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, vor ⁽⁴²⁾. Neben der experimentellen Methode der PE-Spektroskopie soll im Folgenden auch die CNDO/2 ^(16,34)-Methode zur Konformationsermittlung bei Allyl- und Benzylphosphinen und -arsinen eingesetzt werden. Die Anwendbarkeit der CNDO/2-Methode auf diese schon recht komplexen Konformationsprobleme wird dabei zunächst am Allylamin getestet, da für dieses Molekül bereits experimentelle Strukturdaten ⁽⁴²⁾ vorliegen.

Abb. 22 zeigt die nach CNDO/2 ⁽¹⁶⁾ berechnete Bindungsenergie (= E_{ges} von Gl. 16) von (LEP-cis)- sowie (LEP-trans)-Allylamin als Funktion des Diederwinkels α . Für beide Stellungen des einsamen Elektronenpaares erhält man Energieminima für die N-cis ($\alpha = 0^\circ$)- und eine N-gauche ($\alpha \approx 120^\circ$)-Konformation. Die (LEP-cis)-Minima sind ferner stabiler als die (LEP-trans)-Minima. Bisher konnte jedoch noch keine (LEP-cis)-Konformation von Allylamin nachgewiesen werden, sondern lediglich eine (LEP-trans,

*) Bei den Benzylverbindungen sind cis- ($\alpha = 0^\circ$) und trans- ($\alpha = 180^\circ$) Konformation identisch (Vergl. z.B. Abb. 19)

N-cis) (42a)-, eine (LEP-trans, N-gauche) (42b)- und eine (LEP-gauche, N-gauche) (42c)-Konformation. Die nach CNDO/2 berechnete Torsionskurve für (LEP-trans)-Allylamin gibt also die experimentell ermittelten (LEP-trans)-Konformationen richtig wieder. Sogar die aus Mikrowellenspektren ermittelte Barriere von $1,9 \pm 0,3$ Kcal/Mol (42b) zwischen den beiden äquivalenten gauche-Konformeren von (LEP-trans)-Allylamin bei $\alpha = 110^\circ$ und $\alpha = 250^\circ$ stimmt mit dem CNDO/2-Wert von 2,28 Kcal/Mol gut überein. Allerdings ist nach den experimentellen Befunden (LEP-trans, N-cis)-Allylamin um 43 ± 110 cal/Mol stabiler als (LEP-trans, N-gauche)-Allylamin. Daß nach der CNDO/2-Rechnung die letztgenannte Konformation stabiler ist, kann daran liegen, daß die Reste $\text{CH}_2=\text{CH}-$ und $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ als starre Körper gegeneinander gedreht wurden. Mögliche Winkelaufweitungen zur Verminderung der sterischen Spannung zwischen H-Atomen in (LEP-trans, N-cis)-Allylamin wurden also nicht berücksichtigt. Insgesamt gesehen kann die CNDO/2-Methode, wie sich am Beispiel des Allylamins demonstrieren läßt, aber als nützliches Hilfsmittel zur Konformationsermittlung zumindest der Allylverbindungen der Gruppe-V-Elemente angesehen werden. Da in X-cis- und X-trans-Konformationen von Allylverbindungen und $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{XR}_2$ ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) keine C-X-Hyperkonjugation vorliegen kann, sollte auch hier die PE-Spektroskopie eine geeignete experimentelle Methode zur Konformationsermittlung sein. Bemerkenswerte Orbitalverschiebungen δE durch C-X-Hyperkonjugation sind jedoch nur für $\text{X}=\text{P}$ und As zu erwarten, da für $\text{X}=\text{N}$ die Differenz der Basisorbitale zu groß ist.*

Bei den Phenyl- und Vinylverbindungen vom Typ $\text{Ph}-\text{XR}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{XR}_2$ ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) liegen einfachere Konformationsverhältnisse als bei den entsprechenden Allyl- und Benzylverbindungen vor. Für punktförmige Substituenten R ist bei $\text{Ph}-\text{XR}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{XR}_2$ nämlich nur noch eine konformationsbestimmende Rotation — und zwar um die C- XR_2 -Bindungsachse — möglich. Vinylamin, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2$, und Anilin, $\text{Ph}-\text{NH}_2$, besitzen eine pyramidale C- NH_2 -Gruppierung^(44, 45) und gegenüber Methylamin, $\text{Me}-\text{NH}_2$, ($1,47 \text{ \AA}$)⁽⁴⁶⁾ etwas verkürzte C-N-Bindungslängen von $1,40 \text{ \AA}$ ⁽⁴⁴⁾ (Vinylamin) und $1,43 \text{ \AA}$ ^(45a) (Anilin). Diese Verkürzung ist eine Folge der auch in den PE-Spektren⁽⁴⁷⁾ noch nachweisbaren

*) Die Ionisierungspotentiale der obersten C-X-bindenden σ -MOs (4e-MOs) von XMe_3 sind: $\geq 12,8 \text{ eV}$ ($\text{X}=\text{N}$), $11,34 \text{ eV}$ ($\text{X}=\text{P}$) und $10,8 \text{ eV}$ ($\text{X}=\text{As}$)⁽⁴³⁾

starken n/π -Konjugation in Anilin und Vinylamin. Für Vinyl- sowie Phenylphosphine und -arsine sind dagegen keine Strukturdaten bekannt. Neben den PE-Spektren werden deshalb auch hier CNDO/2-Rechnungen zur Konformationsermittlung herangezogen. Für alle dreifach durch organische Reste substituierten Phosphine und Arsine wird dabei das auf S.44 beschriebene Schweratomgerüst von PMe_3 bzw. AsMe_3 zu Grunde gelegt. Eine pyramidale C-PR_2 - bzw. C-AsR_2 -Gruppierung hat zur Folge, daß bei jeder Konformation von Vinyl- und Phenylphosphinen bzw. -arsinen C-P- bzw. C-As-Hyperkonjugation möglich ist.

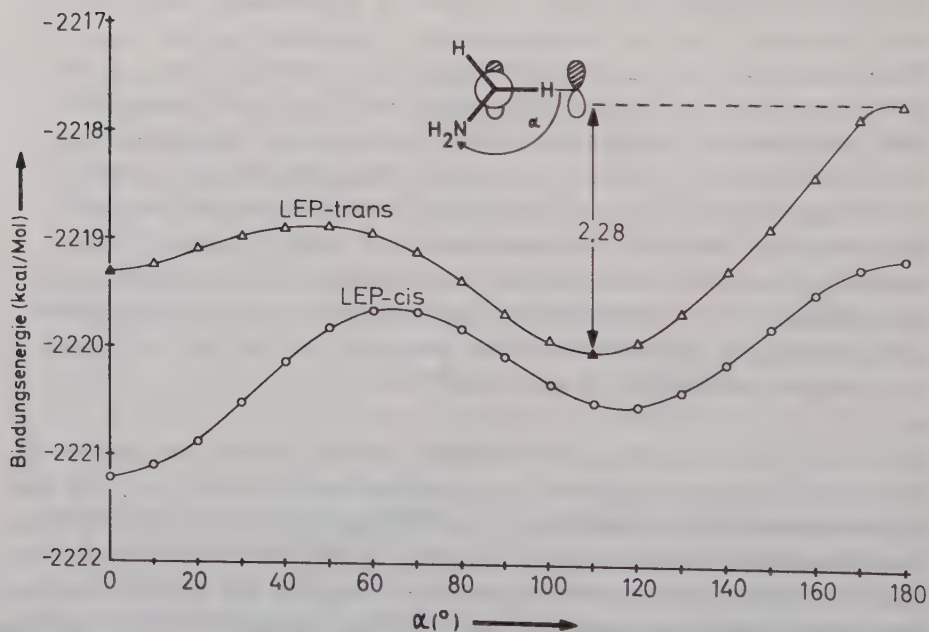


Abb. 22 CNDO/2-Bindungsenergie von (LEP-trans)- sowie (LEP-cis)-Allylamin als Funktion von α . Die schwarzen Dreiecke markieren experimentell gesicherte Konformationen.

3.3.2. Basis-MOs zur C-P- und C-As-Hyperkonjugation

Als π -Basis-MO bei der C-P- und C-As-Hyperkonjugation in Vinyl- und Allylphosphinen bzw. -arsinen wird wiederum das $\pi(b_{2u})$ -MO des Äthens (IP=10,51 eV) ^(1a) gewählt, während bei den Phenyl- und Benzylphosphinen bzw. -arsinen das $\pi(e_{1g})$ -HOMO des Benzols (IP=9,25 eV) ^(1a) als π -Basis-MO dient. Dabei soll die Energiedifferenz ΔE zwischen dem π -Basis-MO einerseits und dem C-P- bzw. C-As- σ -Basis-MO andererseits möglichst gering sein, um große, hyperkonjugativ bedingte Orbitalverschiebungen δE zu erhalten. (vergl. Gl.8,11).

Abb. 23 zeigt das einsame Elektronenpaar (n-MO) und die obersten beiden C-X-bindenden σ -MOs der Trialkylphosphine und -arsine in idealisierter Form.

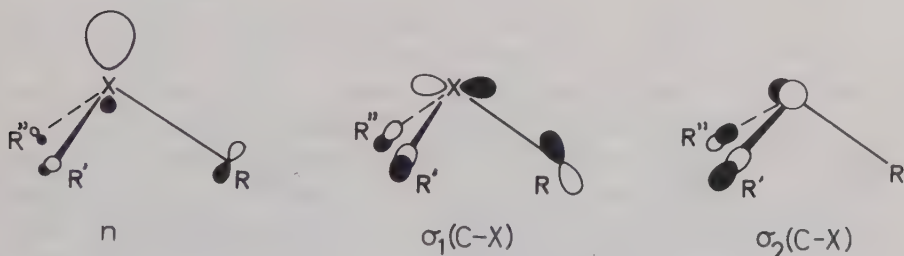


Abb. 23 Idealisierte Form des n-MOs und der obersten beiden C-X-bindenden σ -MOs in $XRR'R''$ (X=P,As). Nur das erste C-Atom der Substituenten -R, -R' und -R'' ist berücksichtigt.

Die MOs $\sigma_1(C-X)$ und $\sigma_2(C-X)$ sind in PMe_3 ^(43,48) und $AsMe_3$ ⁽⁴³⁾ entartet zu $\sigma_e(C-X)$. Wegen seines Ionisierungspotentials von 10,70 eV ⁽⁴³⁾ ist das $\sigma_e(C-As)$ -MO von $AsMe_3$ ein geeignetes σ -Basis-MO für die C-As-Hyperkonjugation. Die untersuchten Vinyl-, Allyl-, Phenyl- und Benzylarsine tragen deshalb alle den Substituenten $-AsMe_3$.

Abb. 24 zeigt die PE-Spektren von MeP(n-Bu)_2 und P(n-Bu)_3 . Durch Vergleich mit dem PE-Spektrum von PMe_3 (vergl. loc.cit. 43 und 48) ergibt sich folgende Zuordnung der Ionisationsbanden: In beiden Spektren ist Bande (1) dem vorwiegend am P-Atom lokalisierten einsamen Elektronenpaar zuzuordnen, während Bande (2) aus der Ionisation der obersten beiden C-P-bindenden σ -MOs, die auch hier noch praktisch entartet sind, resultiert. Diese Interpretation wird durch die korrigierten* Bandenintensitäten bestätigt: (1) : (2) $\approx 1:2,7$.

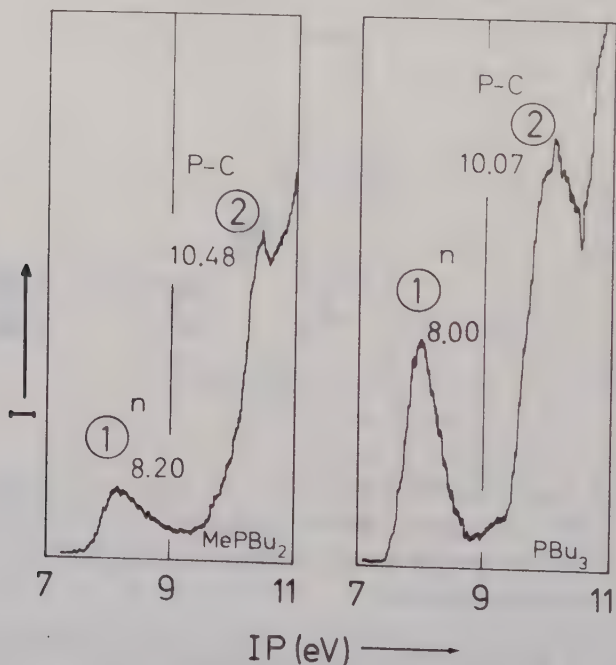


Abb. 24 Die PE-Spektren von MeP(n-Bu)_2 und P(n-Bu)_3 . Die vertikalen IPs (in eV) sind angegeben.

*) Um vergleichbare Bandenintensitäten zu erhalten, müssen die Bandenflächen durch die kinetische Energie des zugeordneten Photoelektrons dividiert werden (vergl. loc.cit. 1b, S. 50 ff und Gl. (1)).

Neben dem n-MO werden auch die obersten beiden C-P-bindenden σ -MOs in der Reihe PMe_3 ^(43,48) $\text{MeP} \leftarrow (\text{n-Bu})_2$ und $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ mit zunehmender Größe der Alkylreste destabilisiert. Das " σ_e " (C-P)-MO von $\text{MeP} \leftarrow (\text{n-Bu})_2$ mit einem IP von 10,48 eV soll als σ -Basis-MO für die C-P-Hyperkonjugation gewählt werden. Die C-P-Hyperkonjugation wird deshalb an Phenyl-, Benzyl-, Vinyl- und Allylarsinen mit dem Substituenten $-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ untersucht.

3.3.3. C-P-Hyperkonjugation in $\text{Ph-P}(\text{n-Bu})_2$ und $\text{Ph-CH}_2\text{-P}(\text{n-Bu})_2$ ^(3d)

Abb. 25 zeigt die PE-Spektren von di-n-Butylphenylphosphin, $\text{Ph-P} \leftarrow (\text{n-Bu})_2$, und di-n-Butylbenzylphosphin, $\text{Ph-CH}_2\text{-P} \leftarrow (\text{n-Bu})_2$. Ihre Interpretation gelingt durch einen Vergleich mit den PE-Spektren von $\text{Me-P} \leftarrow (\text{n-Bu})_2$ (vergl. Abb. 24) und Benzol ^(1a). In Abb. 25 ist Bande (1) jeweils dem vorwiegend am P-Atom lokalisierten einsamen Elektronenpaar (n-MO) zuzuordnen, während die Banden (2) und (3) aus der Ionisation der beiden vorwiegend am Phenylring konzentrierten MOs $\pi("b_1")$ und $\pi("a_2")$ resultieren. Die Bande (4) im PE-Spektrum von Ph-PMe_2 kommt durch die Ionisation der obersten beiden C-P-bindenden σ -MOs zustande, während Bande (4) im PE-Spektrum von $\text{Ph-CH}_2\text{-PMe}_2$ einer einzigen Ionisation — und zwar der des obersten C-P-bindenden σ -MOs — entspricht. Die korrigierten Bandenintensitäten stützen diese Interpretation: (1) : ((2) + (3)) : (4) = 0,83 : 2,0 : 2,6 für $\text{Ph-P}(\text{n-Bu})_2$ und (1) : (2) : (3) : (4) = 0,62 : 1 : 1,1 : 1,2 für $\text{Ph-CH}_2\text{-P}(\text{n-Bu})_2$.

Als mögliche Wechselwirkungen zwischen den π -MOs der Phenylgruppen von $\text{Ph-P}(\text{n-Bu})_2$ und $\text{Ph-CH}_2\text{-P}(\text{n-Bu})_2$ einerseits und den Substituenten $-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ bzw. $-\text{CH}_2\text{-P}(\text{n-Bu})_2$ andererseits sind denkbar:

- a) ein induktiver Effekt
- b) n/π -Konjugation
- c) π/d_π -Konjugation, wobei d_π ein leeres d-AO am P-Atom mit geeigneter Symmetrie darstellt

- d) C-H-Hyperkonjugation (in der Benzylverbindung)
und
e) C-P-Hyperkonjugation.

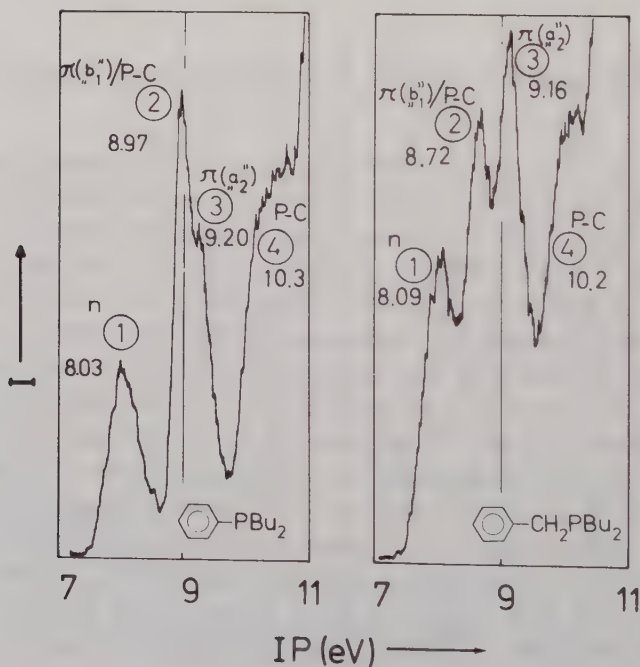


Abb. 25 PE-Spektren von Ph-P(n-Bu)_2 und $\text{Ph-CH}_2\text{P(n-Bu)}_2$. Die vertikalen IPs (in eV) sind angegeben. Das IP von 10,3 eV für Bande ④ von Ph-P(n-Bu)_2 ist als Mindestwert zu verstehen.

Diese Wechselwirkungen werden an einem aus den PE-Spektren von Benzol (1a), Ph-P(n-Bu)_2 , $\text{Ph-CH}_2\text{P(n-Bu)}_2$ und MeP(n-Bu)_2 abgeleiteten Korrelationsdiagramm (Abb. 26) und unter Verwendung von quantenchemischen Berechnungen diskutiert.

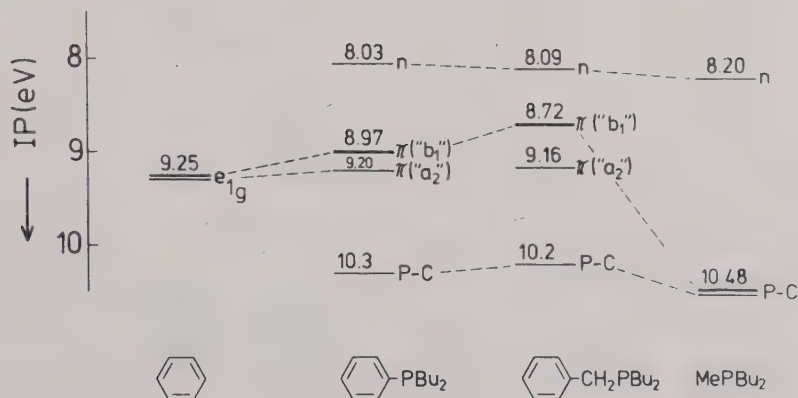


Abb. 26 Aus den PE-Spektren der angegebenen Verbindungen abgeleitetes Korrelationsdiagramm.

Die relativ zum Benzol kaum veränderte Lage der π ("a₂")-MOs (vergl. Abb. 8) von Ph-P(n-Bu)₂ und Ph-CH₂-P(n-Bu)₂ zeigt, daß die Substituenten -P(n-Bu)₂ und -CH₂-P(n-Bu)₂ keinen nennenswerten induktiven Effekt auf die π -MOs dieser Verbindungen ausüben (vergl. Tabelle 1).

Das nahezu konstante Ionisierungspotential des n-MOs in Abb. 26 spricht gegen eine ins Gewicht fallende n/ π -Konjugation in Ph-P(n-Bu)₂ und erst recht Ph-CH₂-P(n-Bu)₂. Auch in P,P-Dimethylphenylphosphin, Ph-PMe₂, konnte mit Hilfe der PE-Spektroskopie im Gegensatz zu N,N-Dimethylphenylamin, Ph-NMe₂, eine nennenswerte n/ π -Konjugation ausgeschlossen werden.⁽⁴⁹⁾

Wenn π /d π -Konjugation überhaupt eine Rolle spielt, dann in Ph-P(n-Bu)₂, wo die Basisorbitale direkt benachbart sind. Durch π /d π -Konjugation würde negative Ladung vom Phenylrest über die leeren d π -AOs auf das P-Atom verschoben. In diesem Fall hätte man eine Stabilisierung des π ("b₁")-MOs (vergl. Abb. 8) und eine

Destabilisierung des vorwiegend am P-Atom lokalisierten n-MOs zu erwarten. Ein deutlicher Effekt dieser Art kann jedoch nach dem Korrelationsdiagramm (Abb. 26) ausgeschlossen werden. Auch CNDO/S⁽¹⁷⁾-Rechnungen für die Modellverbindungen Ph-PH₂ und

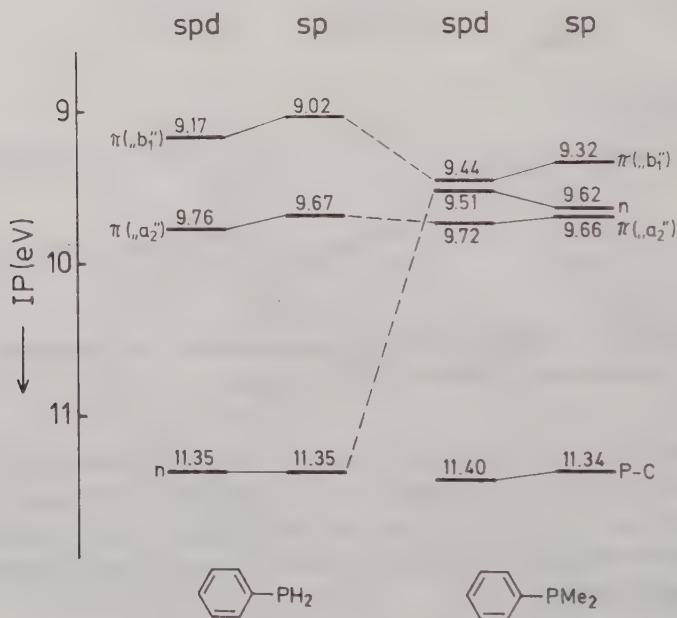


Abb. 27 Nach CNDO/S berechnete Ionisierungspotentiale mit und ohne Berücksichtigung von d-Orbitalen am P-Atom. Es wurden die nach CNDO/2-Rechnungen stabilsten Konformationen (vergl. Abschnitt 3.3.5) herangezogen.

Ph-PMe₂ ergeben nur unbedeutende Verschiebungen der Orbitale n, $\pi("b_1")$ und $\pi("a_2")$, wenn anstelle einer sp-Basis eine spd-Basis verwendet wird (Abb. 27).

Die PE-Spektren von Ph-P(n-Bu)₂ und Ph-CH₂-P<(n-Bu)₂ (Abb.25) zeigen eine in dieser Reihenfolge wachsende Aufspaltung der MOs $\pi("b_1")$ und $\pi("a_2")$. Sie ist nach dem Korrelationsdiagramm (Abb.26)

auf eine von $\text{Ph-P}\langle(\text{n-Bu})_2$ nach $\text{Ph-CH}_2\text{-P}\langle(\text{n-Bu})_2$ deutlich zunehmende Destabilisierung des $\pi(\text{"b}_1\text{"})$ -MO relativ zum π -Basis-MO, also dem $\pi(\text{e}_{1g})$ -HOMO des Benzols, zurückzuführen. Ferner ist festzustellen, daß in $\text{MeP}\langle(\text{n-Bu})_2$ die obersten beiden C-P- σ -MOS noch entartet sind, während sie im PE-Spektrum von $\text{Ph-P}\langle(\text{n-Bu})_2$ als eine breite Schulter mit einem unteren IP von ca. 10,3 eV erscheinen und schließlich in $\text{Ph-CH}_2\text{-P}\langle(\text{n-Bu})_2$ so deutlich aufspalten, daß sich im betreffenden PE-Spektrum Bande (4) (IP $\approx$ 10,2 eV) klar absetzt und nur noch einem C-P- σ -MO zuzuordnen ist. Die von $\text{Ph-P}\langle(\text{n-Bu})_2$ nach $\text{Ph-CH}_2\text{-P}\langle(\text{n-Bu})_2$ zunehmende Destabilisierung des $\pi(\text{"b}_1\text{"})$ -MOS bei gleichzeitig wachsender Stabilisierung eines C-P- σ -MOS läßt sich nur mit C-P-Hyperkonjugation erklären.

Nun soll wie bei der C-Hg- und C-Halogen- auch für die C-P-Hyperkonjugation das Wechselwirkungsintegral β bestimmt werden. In $\text{Ph-P}(\text{n-Bu})_2$ und $\text{Ph-CH}_2\text{-P}(\text{n-Bu})_2$ wird das $\pi(\text{"b}_1\text{"})$ -MO ausschließlich hyperkonjugativ gestört. Für $\text{Ph-P}(\text{n-Bu})_2$ ist dann die gesamte Destabilisierung des $\pi(\text{"b}_1\text{"})$ -MO relativ zum π -Basis-MO gleich der Destabilisierung δE durch C-P-Hyperkonjugation. In di-n-Butylbenzylphosphin muß die $\text{CH}_2\text{-P}(\text{n-Bu})_2$ -Bindung stark aus der Atomenebene des Phenylringes herausgedreht sein, da sonst nur C-H-Hyperkonjugation auftreten könnte, die, wie das PE-Spektrum von Toluol (1a,28) zeigt, keine Aufspaltung der MOS $\pi(\text{"b}_1\text{"})$ und $\pi(\text{"a}_2\text{"})$ bewirken kann. Der Beitrag der C-H-Hyperkonjugation an der Gesamtdestabilisierung des $\pi(\text{"b}_1\text{"})$ -MOS von $\text{Ph-CH}_2\text{-P}(\text{n-Bu})_2$ läßt sich damit zu maximal 0,12 eV abschätzen (s.S.20). Wählt man das $\pi(\text{e}_{1g})$ -HOMO des Benzols als π -Basis-MO und das " σ_e "(C-P)-MO des $\text{MeP}(\text{n-Bu})_2$ als σ -Basis-MO, dann erhält man für die C-P-Hyperkonjugation die in Tabelle 7 (s.S. 59) angegebenen Wechselwirkungsintegrale β . Sie wurden nach der Variationsmethode (Gl. 12b) berechnet und werden an anderer Stelle noch diskutiert.

3.3.4. C-P-Hyperkonjugation in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ (3d)

Abb. 28 zeigt die PE-Spektren von di-n-Butylvinylphosphin, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{n-Bu})_2$, und di-n-Butylallylphosphin, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$. Ein Vergleich mit den PE-Spektren von PMe_3 (43, 48), $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (1a) und $\text{MeP}(\text{n-Bu})_2$ (vergl. Abb. 24) legt folgende Interpretation nahe:

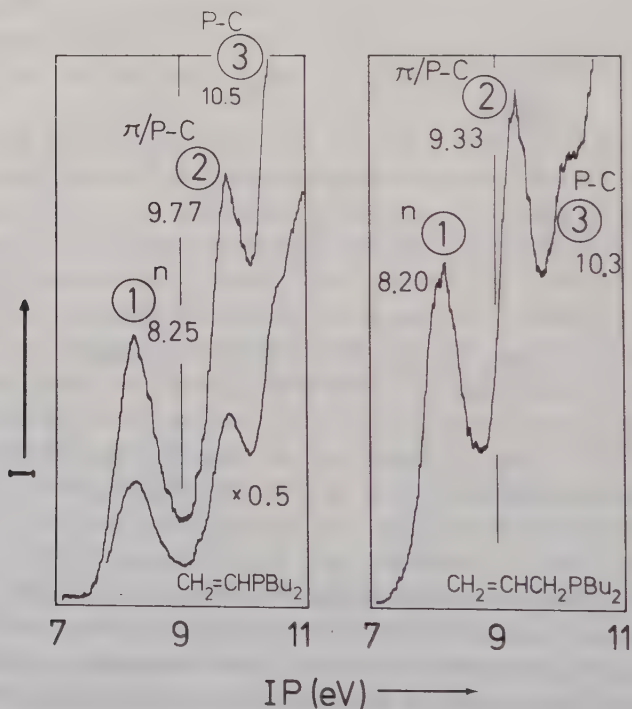


Abb. 28 PE-Spektren von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$. Die vertikalen IPs (in eV) sind angegeben.

In beiden Spektren ist Bande (1) dem vorwiegend am P-Atom lokalisierten einsamen Elektronenpaar (n-MO) und Bande (3) dem obersten, hier nicht mehr entarteten P-C- σ -MO zuzuordnen. Bande (2) resultiert aus der Ionisierung eines MOs, das als antibindende

Kombination aus dem π -Basis-MO einerseits und dem P-C- σ -Basis-MO andererseits beschrieben werden kann. Diese Interpretation wird durch die korrigierten Bandenintensitäten bestätigt (z.B. für $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$: $\textcircled{1} : \textcircled{2} : \textcircled{3} = 0,73 : 1 : 0,81$).

Das auf dem Vinylteil der Moleküle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ bzw. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ lokalisierte π -Basis-MO einerseits und die Substituenten $-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ bzw. $-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ andererseits können prinzipiell nach den schon bei $\text{Ph}-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ und $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ diskutierten Mechanismen (s.S.51) in Wechselwirkung treten. Ein induktiver Effekt der Substituenten $-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ und $-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ auf das π -Basis-MO des hier behandelten Vinyl- bzw. Allylphosphins kann ausgeschlossen werden (vergl. Tab. 1). Zur Diskussion der übrigen vier Mechanismen b-e (s.S.51) werden ein Korrelationsdiagramm (Abb. 29) aus den PE-Spektren von $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ^(1a), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{n-Bu})_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ und $\text{MeP}(\text{n-Bu})_2$ sowie CNDO/S ⁽¹⁷⁾-Rechnungen (Abb.30) herangezogen.

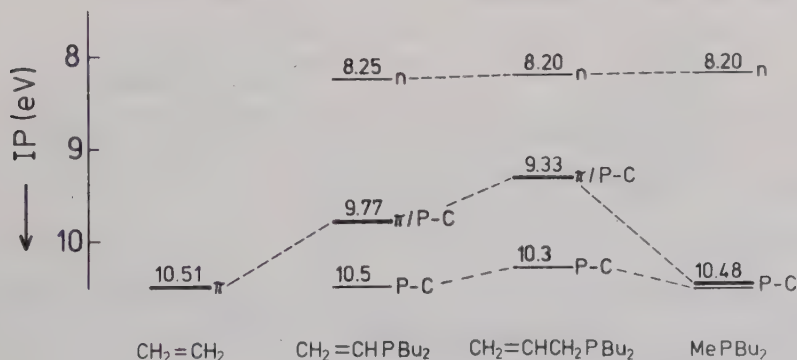


Abb. 29 Korrelationsdiagramm aus den PE-Spektren der angeführten Moleküle.

Nach Abb. 29 liegt weder nennenswerte n/π - noch π/d_π -Konjugation in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ bzw. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ vor, da das IP des einsamen Elektronenpaares (n-MO) für diese Moleküle und $\text{MeP}(\text{n-Bu})_2$ nahezu konstant ist. Auch CNDO/S ⁽¹⁷⁾-Rechnungen (Abb.30)

zeigen nur eine geringe Auswirkung der d-Orbitale am P-Atom auf die IPs (Gültigkeit von Koopmans' Theorem ⁽²⁾ vorausgesetzt) der π -MOs von $\text{CH}_2=\text{CH-PH}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH-PMe}_2$. Die zunehmende Destabilisierung des obersten π -MO in der Reihe $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH-P(n-Bu)}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{P(n-Bu)}_2$ kann nur auf Hyperkonjugation zurückgeführt werden.

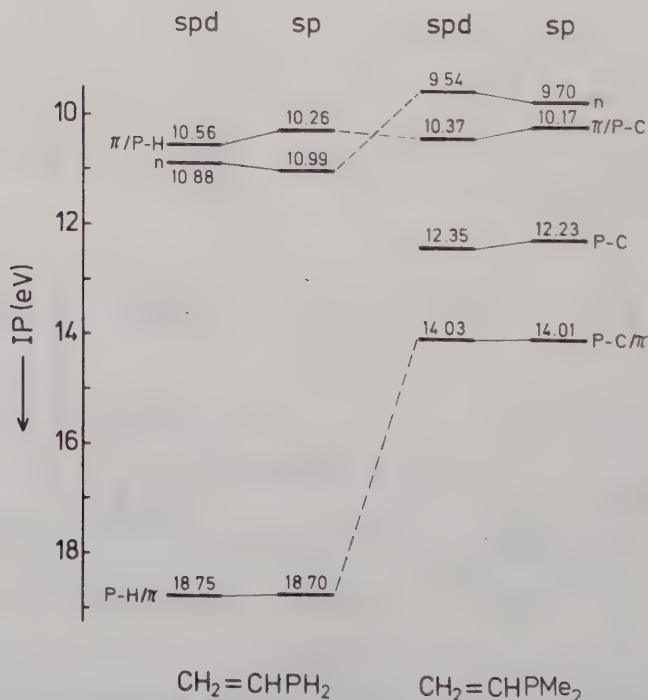


Abb. 30 Nach CNDO/S ⁽¹⁷⁾ berechnete Ionisierungspotentiale von $\text{CH}_2=\text{CH-PH}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH-PMe}_2$ mit und ohne Berücksichtigung der d-AOs am P-Atom. Herangezogen wurden die nach CNDO/2-Rechnungen stabilsten Konformationen (vergl. Abschnitt 3.3.5.).

Als Basis-MOs für die C-P-Hyperkonjugation in $\text{CH}_2=\text{CH-P}(\text{n-Bu})_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-P}(\text{n-Bu})_2$ werden das $\pi(\text{b}_{2u})$ -MO des Äthens ($\text{IP}=10,51 \text{ eV}$, vergl. loc.cit. 1a) und das " σ_e "(P-C)-MO des $\text{MeP}(\text{n-Bu})_2$ gewählt. Die Basis-MOs sind hier praktisch entartet! Da die Bande (2) in den PE-Spektren (Abb. 28) des Vinyl- und Allylphosphins keine Schwingungsfineinstruktur zeigt, kann aus den experimentellen Daten nicht geschlossen werden, ob das oberste MO mit π -Symmetrie hier mehr C=C- (Fall a) oder mehr P-C- (Fall b) bindenden Charakter hat. CNDO/2-(16) und CNDO/S-(17) Rechnungen liefern widersprüchliche Aussagen*. Bei der Berechnung des Wechselwirkungsintegrals β der C-P-Hyperkonjugation müssen daher beide Fälle berücksichtigt werden (Tab. 7).

Tabelle 7 Berechnung der Wechselwirkungsintegrale β für die C-P-Hyperkonjugation nach Gl. (12b). δE_{ges} steht für die hyperkonjugative Gesamtdestabilisierung des π -MOs bzw. $\pi(\text{"b}_1\text{"})$ -MOs. δE bezeichnet die ausschließlich auf C-P-Hyperkonjugation zurückzuführende Destabilisierung dieser MOs und ΔE die Differenz der Basisorbitale (vergl. Text).

Molekül	$\delta E_{\text{ges}}/\text{eV}$	$\delta E/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$	β/eV
$\text{Ph-P}(\text{n-Bu})_2$	0,28	0,28	1,23	0,65
$\text{Ph-CH}_2\text{-P}(\text{n-Bu})_2$	0,53	0,41	1,23	0,82
$\text{CH}_2=\text{CH-P}(\text{n-Bu})_2$	0,74	0,74	0,03	0,75
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{P}(\text{n-Bu})_2$ $\left. \begin{array}{l} \text{Fall a} \\ \text{Fall b} \end{array} \right\}$	1,18	0,87	0,03	0,88
$\text{CH}_2=\text{CH-P}(\text{n-Bu})_2$	0,71	0,71	0,03	0,72
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{P}(\text{n-Bu})_2$ $\left. \begin{array}{l} \text{Fall a} \\ \text{Fall b} \end{array} \right\}$	1,15	1,15	0,03	1,2

* In $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-P}(\text{n-C}_m\text{H}_{2m+1})_2$ ist das oberste MO mit π -Symmetrie nach CNDO/2 für $m \geq 3$ mehr P-C-bindend, während es nach CNDO/S für alle m vorwiegend C=C-bindend wirkt. (50)

Bei der C-Hg- und C-Halogen-Hyperkonjugation waren die Wechselwirkungsintegrale β für die Allyl- und Benzylverbindungen praktisch gleich. Auch für die C-M-Hyperkonjugation in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{MR}_3$ und $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{MR}_3$ ($\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) erhält man gut übereinstimmende β -Werte (vergl. loc.cit. 4c). Da β für die C-P-Hyperkonjugation in $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ 0,82 eV beträgt, ist ein β von 0,88 eV für die C-P-Hyperkonjugation in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ am wahrscheinlichsten (Tab. 7, Fall a).

Bei einem Vergleich der β -Werte für Phenyl-, Vinyl-, Allyl- und Benzyl-di-n-butylphosphin (Tabelle 7) erkennt man, daß β für das Phenyl-/Vinyl-Paar kleiner als für das Allyl-/Benzyl-Paar ist. Dieser Befund läßt sich mit der größeren Entfernung und damit schwächeren Wechselwirkung der Basisorbitale in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ und $\text{Ph}-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ erklären. Hier sind die Basisorbitale nämlich durch eine ca. 1,84 Å (40a,b) lange =C-P-Bindung, in $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ und $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ jedoch nur durch eine ca. 1,51 Å (20,51) lange =C-C-Bindung getrennt.

Daß die aus den Korrelationsdiagrammen (Abb. 26,29) abgeleiteten hyperkonjugativen Destabilisierungen der $\pi/\text{P-C-MOs}$ auch tatsächlich auf Hyperkonjugation und nicht auf unterschiedliche Koopmans'-Defekte (2) der Basis-MOs einerseits und der $\pi/\text{P-C-MOs}$ andererseits zurückzuführen sind, läßt sich durch CI-Rechnungen (14,52) zeigen (53). Danach sind auch die Koopmans'-Defekte (2) bei der Ionisierung der n-MOs der in Abb. 26 und 29 angeführten Phosphine gleich.

3.3.5. C-P-Hyperkonjugation und Konformation (3d)

Aus den PE-Spektren von $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ konnte zweifelsfrei abgeleitet werden, daß diese Moleküle in Konformationen mit deutlich aus der Atomebene des Phenyl- bzw. Vinylrestes herausgedrehter $\text{CH}_2-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ -Bindung vorliegen. Dagegen sagen die PE-Spektren von $\text{Ph}-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{n-Bu})_2$ nichts über die in Gasphase bevorzugte Konformation dieser Verbindungen aus, da hier C-P-Hyperkonjugation in jeder Konformation

möglich ist. Mit CNDO/2⁽¹⁶⁾-Rechnungen sollen nun die Konformationsverhältnisse in Phenyl-, Vinyl-, Benzyl- und Allylphosphinen näher untersucht werden - besonders, welche Rolle die Hyperkonjugation dabei spielt.

In Abb. 31 - 34 ist u.a. die nach CNDO/2* berechnete Torsionsenergie (=Bindungsenergie einer Konformation minus Bindungsenergie der stabilsten Konformation) für die angegebenen Modellverbindungen als Funktion des jeweils spezifizierten Diederwinkels α aufgetragen (durchgezogene Kurven). Ph-PH₂ und Ph-PMe₂ (Abb. 31) sowie CH₂=CH-PH₂ und CH₂=CH-PMe₂ (Abb. 32) bevorzugen jeweils eine der beiden möglichen Konformationen mit C_s-Symmetrie. Im Gegensatz zu CH₂=CH-PH₂/CH₂=CH-PMe₂ sind Ph-PH₂/Ph-PMe₂ nicht isokonformer. Für Vinylphosphine und P,P-Dialkylphenylphosphine ist offenbar schon wegen ihrer Konformation keine n/ π -Konjugation möglich (unterschiedliche Symmetrie der Basis-MOs). CNDO/2⁽¹⁶⁾-Rechnungen mit Konjugationsunterbrechung⁽¹⁵⁾ zwischen den π -Basis-MOs einerseits und dem Substituenten -PR₂ andererseits zeigen jedoch auch für alle anderen Rotamere von Phenyl- und Vinylphosphinen keine nennenswerte n/ π - oder n/ π^* -Konjugation.

Die berechneten Konformationsdiagramme von Ph-CH₂-PH₂ (Abb. 33) und CH₂=CH-CH₂-PR₂ mit R=H, Me, Et, n-Pr (Abb. 34) stimmen nur für (LEP-trans)-Stellung (vergl. Abb. 21) mit den experimentellen Befunden aus der PE-Spektroskopie überein. Für (LEP-cis)-Stellung bevorzugen Allyl- und Benzylphosphine nach CNDO/2-Rechnungen nämlich (P-cis)-Konformationen ($\alpha = 0^\circ$ in Abb. 33,34; vergleiche auch mit Allylamin, Abb. 22).

Bei (LEP-trans)-Benzylphosphin (Abb. 33) liegt ein Gleichgewicht zwischen einem (LEP-trans, P-gauche)-Konformer ($\alpha \approx 85^\circ$ bzw. 95°) und einem um 1,77 Kcal/Mol instabileren (LEP-trans, P-cis)-Konformer ($\alpha = 0^\circ$ bzw. 180°) vor. Während bei (LEP-trans)-CH₂=CH-CH₂-PR₂ (Abb. 34) für R=H ebenfalls noch ein Gleichgewicht zwischen einem (LEP-trans, P-gauche)-Konformer ($\alpha = 100^\circ$) und einem nur um 0,24

*) Für die CNDO/2-Rechnungen mit dreifach alkyl-substituiertem Phosphor wurde das Schweratomgerüst von PMe₃ (Abb. 20) zugrunde gelegt.

Kcal/Mol instabileren (LEP-trans, P-cis)-Konformer ($\alpha = 0^\circ$) existiert, liegt für R=Me, Et (ausnahmsweise ---) und n-Pr* nur noch ein (LEP-trans, P-gauche)-Konformer ($\alpha = 90^\circ$) vor, denn die (LEP-trans, P-cis)-Konformation ist für alkylsubstituierte Allylphosphine wegen großer sterischer Spannung stark destabilisiert.

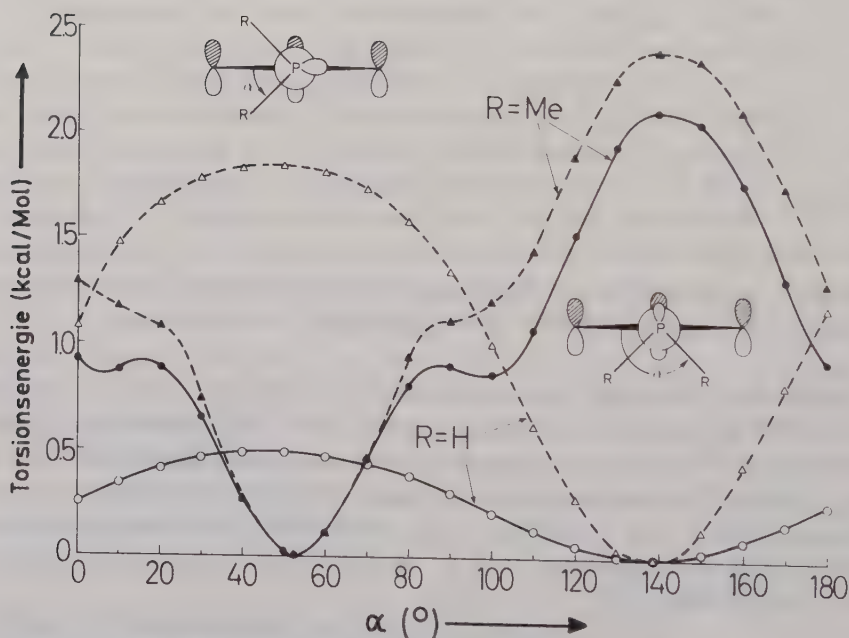


Abb. 31 Nach CNDO/2 berechnete Torsionsenergie als Funktion des Diederwinkels α für Ph-PR₂ (R=H, Me) mit (—○—, —●—) und ohne (---△---, ---▲---). π /PR₂-Konjugation.

*) Da die Potentialkurve für R=n-Pr zwischen der für R=Me und R=Et verläuft, wurde sie nicht mehr in Abb. 34 eingezeichnet.

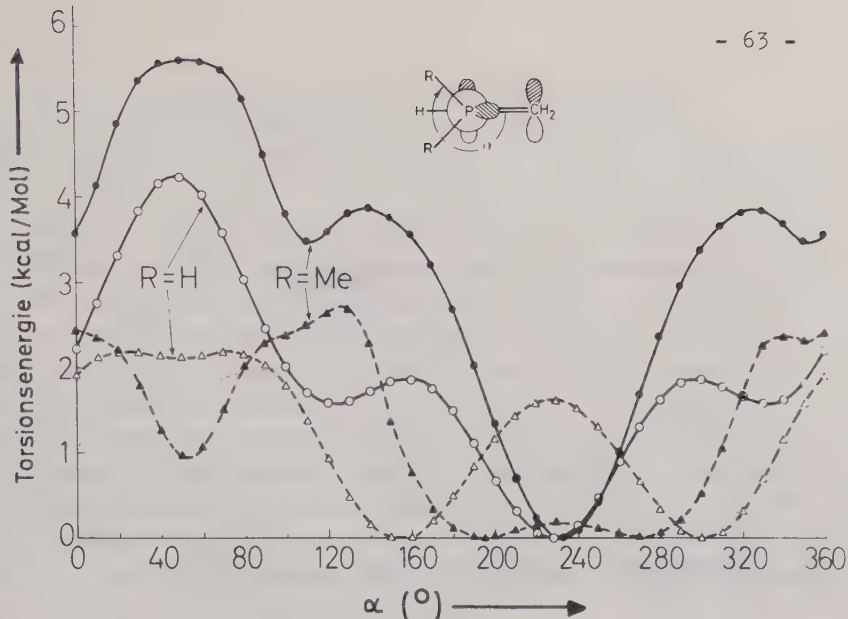


Abb. 32 Nach CNDO/2 berechnete Torsionsenergie als Funktion des Diederwinkels α für $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PR}_2$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}$) mit (—○—, —●—) und ohne (---△---, ---▲---) π/PR_2 -Konjugation

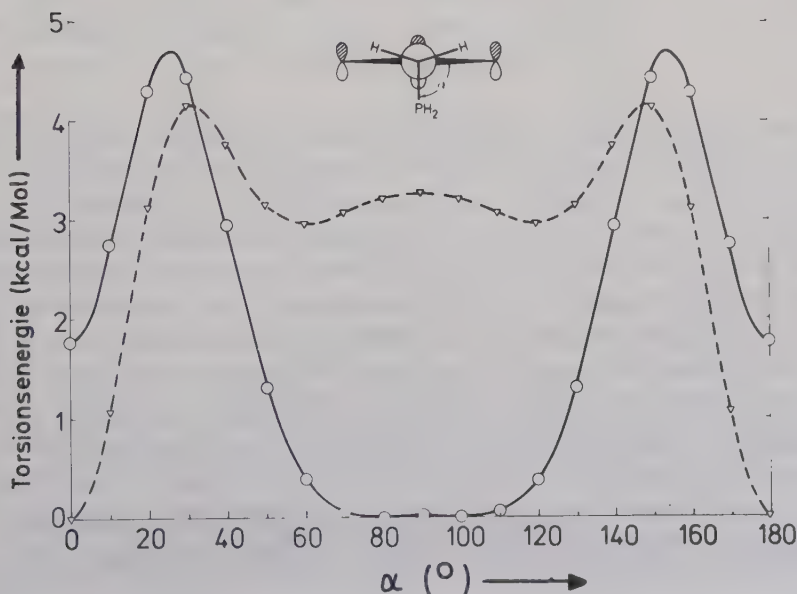


Abb. 33 Nach CNDO/2 berechnete Torsionsenergie als Funktion des Diederwinkels α für (LEP-trans)-Benzylphosphin mit (—○—) und ohne (---△---) $\pi/\text{CH}_2-\text{PH}_2$ -Konjugation

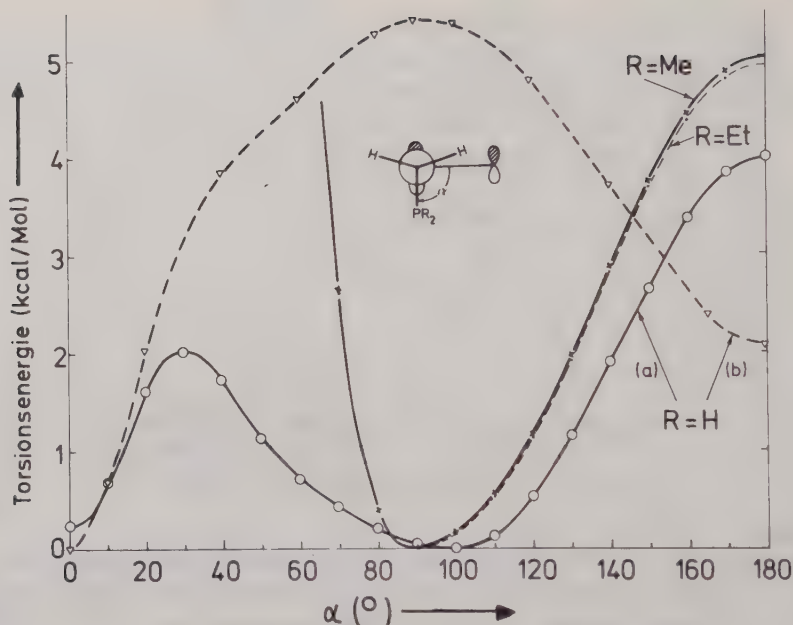


Abb. 34 Nach CNDO/2 berechnete Torsionsenergie als Funktion des Diederwinkels α für (LEP-trans)- $CH_2=CH-CH_2-PR_2$ ($R = H, Me, Et$) mit (—○—, —x—, ---) und ohne (---Δ---, nur für $R=H$) π/CH_2PR_2 -Konjugation.

Ferner wurden die Torsionsenergien der angeführten Phosphine nach der Baird-Methode ⁽¹⁵⁾ unter Ausschluß von π/PR_2 -Konjugation (bei Vinyl- und Phenylphosphinen) bzw. π/CH_2PR_2 -Konjugation (bei Allyl- und Benzylphosphinen) nach CNDO/2 berechnet und in Abb. 31 - 34 als Funktion von α als gestrichelte Kurven eingetragen. Diese Kurven zeigen, welche Konformationen die Phosphine ohne π/PR_2 bzw. π/CH_2PR_2 -Konjugation, allein unter Berücksichtigung von sterischer Spannung, einnehmen würden. Nach Abb. 31 ist bei Phenylphosphinen die stabilste Konformation schon allein durch sterische Kräfte bestimmt, da diese Moleküle mit und ohne π/PR_2 -Konjugation die gleiche Konformation bevorzugen. Bei Vinyl-, Allyl- und Benzylphosphinen ist dagegen die stabilste Konformation konjugationsbestimmt, da

diese Moleküle unter Ausschluß von π/PR_2 - bzw. $\pi/\text{CH}_2\text{PR}_2$ -Konjugation andere Konformationen bevorzugen als bei deren Berücksichtigung.

Völlig analog zur Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} (vergl. Gl. 15) läßt sich die gesamte Konjugationsenergie E_{Kon} zwischen den Substituenten $-\text{CH}_2\text{PR}_2$ bzw. $-\text{PR}_2$ und dem π -System der Vinyl- und Phenylreste berechnen. Aus den Funktionen $E_{\text{Kon}} = f(\alpha)$ (vergl. Abb. 14, 19) kann für jedes Phosphin die Differenz $(\Delta E_{\text{Kon}})_{\text{max}}$ zwischen dem maximalen und minimalen Betrag seiner Konjugationsenergie entnommen werden. $(\Delta E_{\text{Kon}})_{\text{max}}$ ist in Tabelle 8 zusammen mit dem Diederwinkel α_{max} angegeben, für den die Konjugationsenergie E_{Kon} maximal ist.

Tabelle 8 Zur Konjugationsenergie ausgewählter Phosphine (Siehe Text). E_{Kon} ist stabilisierend.

Molekül	$(\Delta E_{\text{Kon}})_{\text{max}}$	α_{max}	Maximalwert von E_{Kon}	davon $\pi/d\pi$ -Anteil
$\text{Ph}-\text{PH}_2^*$	1,35 Kcal/Mol	48°	38,7 Kcal/Mol	77 %
$\text{Ph}-\text{PMe}_2$	0,41 "	$0^\circ; 105^\circ; 180^\circ$	36,6 "	76 %
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PH}_2^*$	3,74 "	228°	40,5 "	76 %
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PMe}_2$	4,82 "	233°	38,9 "	74 %
(LEP-trans)- $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{PH}_2$	> 5,15 "	90°	26,2 "	16 %
(LEP-trans)- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{PH}_2$	> 7,25 "	100°	28,8 "	9 %

Nach Tabelle 8 variiert die Konjugationsenergie bei den Phenylphosphinen viel weniger mit dem Diederwinkel α als bei den Vinylphosphinen und bei diesen wiederum weniger als bei (LEP-trans)-Phenylphosphinen oder gar (LEP-trans)-Allylphosphinen. Das Gewicht der Konjugationsenergie unter den konformationsbestimmenden Effekten nimmt in Tabelle 8 also von oben nach unten zu. Das äußert sich darin, daß ab $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PH}_2$ (einschließlich) die Phosphine eine Konformation einnehmen, für die die Konjugationsenergie (nahezu) maximal ist, obwohl die sterischen Effekte andere Konformationen begünstigen (vergl. dazu

* In $\text{Ph}-\text{PH}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PH}_2$ ist natürlich nur P-H-Hyperkonjugation möglich.

$\alpha_{\max}$ in Tab. 8 mit Abb. 32-34). Bei Ph- PH_2 und Ph- PMe_2 weichen dagegen die Konjugationsenergien der verschiedenen Konformationen so wenig von einander ab, daß hier sterische Effekte konformationsbestimmend sind.

Die π/PR_2 - bzw. $\pi/\text{CH}_2\text{PR}_2$ -Konjugationsenergie E_{Kon} läßt sich in einen $\pi/d\pi$ -Anteil, einen n/π^* -Anteil und den hyperkonjugativen Anteil E_{Hyp} zerlegen. Nach Tabelle 8 liegt der $\pi/d\pi$ -Anteil an E_{Kon} für (LEP-trans,P-gauche)-Allylphosphin bzw. -Benzylphosphin nur bei 9 bzw. 16%.* Er ist damit etwa so hoch wie für gauche-Allylchlorid bzw. -bromid oder gauche-Benzylchlorid bzw. -bromid. Da bei einer (LEP-trans)-Stellung die n/π^* -Konjugation in Allylphosphin bzw. Benzylphosphin keine Rolle spielen sollte, beträgt somit der Anteil der Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} an E_{Kon} hier 91 bzw. 84 %. Für (LEP-trans)-Benzylphosphin ist die Stabilisierung durch $\pi/d\pi$ -Konjugation bei $\alpha = 90^\circ$ maximal, ebenso die Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} . Bei (LEP-trans)-Allylphosphin ist die Stabilisierung durch $\pi/d\pi$ -Konjugation bei $\alpha = 65^\circ$ maximal und E_{Hyp} bei $\alpha = 100^\circ$, so daß hier letztlich die Hyperkonjugationsenergie allein konformationsbestimmend ist.

Bei den Phenyl- und Vinylphosphinen beträgt der $\pi/d\pi$ -Anteil an E_{Kon} ca. 75 %, das sind 27-30 Kcal/Mol oder 1,2-1,3 eV. Warum dennoch die experimentellen und berechneten IPs der n- und π -MOs dieser Moleküle keinen Hinweis auf $\pi/d\pi$ -Konjugation geben (vergl. Abb. 26,27,29,30); wird bei der Besprechung von Ph- AsMe_2 und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{AsMe}_2$ (s.S. 91) erläutert. Im Gegensatz zu den Phenylphosphinen ist die stabilste Konformation der Vinylphosphine konjugationsbestimmt, und zwar ist hier die Stabilisierung sowohl durch $\pi/d\pi$ -Konjugation als auch durch Hyperkonjugation maximal. Wie bei Benzylphosphin sind also bei den Vinylphosphinen beide Konjugationsmechanismen konformationsbestimmend. Da n/π^* -Konjugation in der stabilsten Konformation der Vinylphosphine nicht vorliegen kann (vergl. Abb. 32), beträgt E_{Hyp} hier nur ca. 25 % von E_{Kon} .

*-) Der $\pi/d\pi$ -Anteil an E_{Kon} wurde mit dem Verfahren zur selektiven Konjugationsunterbrechung berechnet (vergl. S.31).

3.3.6. Das PE-Spektrum von Ph-AsMe₂ (24)

Abb. 35 zeigt das PE-Spektrum von Dimethylphenylarsin (Ph-AsMe₂)⁽²⁴⁾. Zu seiner Interpretation werden die PE-Spektren von Benzol^(1a) und Trimethylarsin⁽⁴³⁾ herangezogen. Bande ① ist dem vorwiegend am As-Atom lokalisierten einsamen Elektronenpaar (n-MO) zuzuordnen. Die Banden ② und ③ resultieren aus der Ionisation der vorwiegend am Phenylring konzentrierten MOs π ("b₁") und π ("a₂") (vergl. dazu Abb. 8). Die Banden ④ und ⑤ entsprechen schließlich den obersten beiden C-As-bindenden σ -MOs (vergl. dazu Abb.23). Die korregierten Bandenintensitäten verhalten sich wie ① : (② + ③) : (④ + ⑤) = 0,82 : 2,00 : 2,20 und stützen die getroffene Zuordnung.

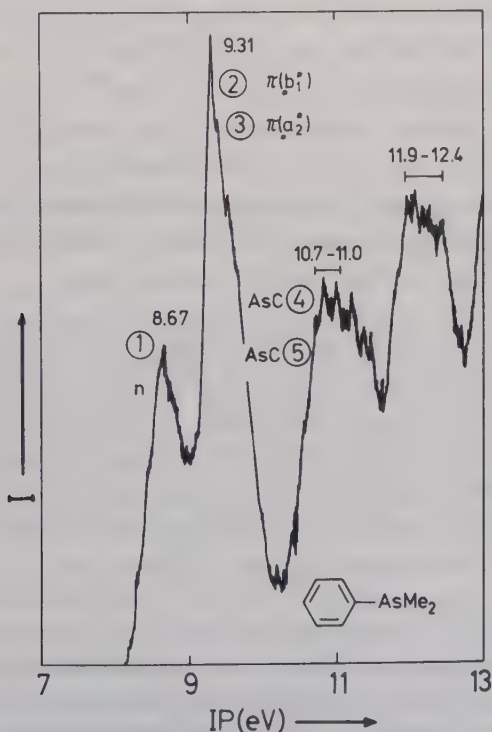


Abb. 35 Das PE-Spektrum von Ph-AsMe₂ (vergl. Text).

Folgende Wechselwirkungen zwischen den π -MOs des Phenylrestes von Ph-AsMe₂ einerseits und dem Substituenten -AsMe₂ andererseits sind denkbar (vergl. dazu 3.51):

- a) ein induktiver Substituenteneffekt
- b) n/π - bzw. n/π^* -Konjugation
- c) $\pi/d\pi$ -Konjugation, wobei $d\pi$ ein leeres d-AO am As-Atom mit geeigneter Symmetrie darstellt und
- d) C-As-Hyperkonjugation.

Abb. 36 zeigt ein aus den PE-Spektren von Benzol (1a), Dimethylphenylarsin und Trimethylarsin (45) abgeleitetes Korrelationsdiagramm. Es läßt folgende Schlüsse zu:

- a) Der Substituent -AsMe₂ übt keinen nennenswerten induktiven Effekt auf die π -MOs des Phenylringes aus (vergl. Tab.1).
- b) Es liegt entweder keine n/π - bzw. n/π^* -Konjugation vor, oder beide Effekte kompensieren sich gerade, so daß die n-MOs in AsMe₃ und Ph-AsMe₂ nahezu das gleiche IP haben.
- c) Falls überhaupt $\pi/d\pi$ -Konjugation in Ph-AsMe₂ vorliegt, dann ist die Ladungsübertragung auf das As-Atom so minimal, daß das n-MO nicht meßbar destabilisiert wird.
- d) Es liegt keine nennenswerte C-As-Hyperkonjugation in Ph-AsMe₂ vor, da weder die MOs $\pi("b_1")$ und $\pi("a_2")$ noch die obersten beiden C-As- σ -MOs sichtbar aufgespalten oder gegenüber ihren Basis-MOs [$\pi(e_{1g})$ des Benzols bzw. σ_e des AsMe₃, vergl. dazu Kapitel 3.3.2] deutlich verschoben sind. Da bei jeder Konformation von Ph-AsMe₂ C-As-Hyperkonjugation möglich wäre, läßt das PE-Spektrum keine Aussage über die stabilste Konformation dieses Moleküls zu.

Die nach CNDO/2 (16,34)-Rechnungen stabilste Konformation von Ph-AsMe₂ hat C_s-Symmetrie, wobei das einsame Elektronenpaar in der Atomebene des Phenylringes liegt (vergl. dazu Abb. 45). Für diese Konformation ist n/π - bzw. n/π^* -Konjugation nach den Symmetrieregeln verboten. Aber auch in jedem anderen Rotamer von Ph-AsMe

tritt nach CNDO/2 (16,34)-Rechnungen keine nennenswerte Konjugation dieser Art auf.

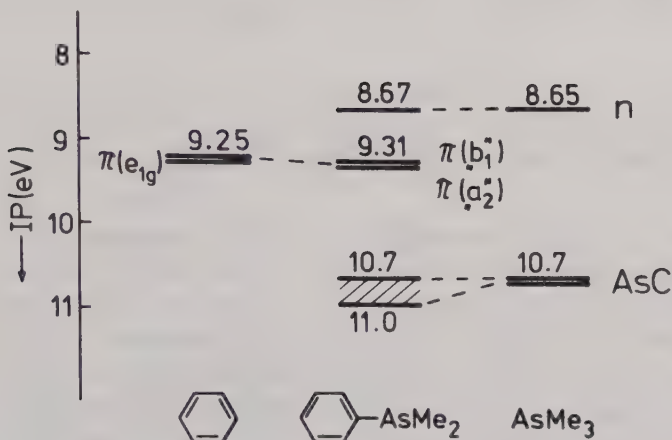


Abb. 36 Korrelationsdiagramm zu den obersten besetzten MOs von Benzol, Dimethylphenylarsin und Trimethylarsin (vergl. Text).

Die aus CNDO/2 (16,34)-Rechnungen mit sp- und spd-Basis erhaltenen MO-Energien geben wie die experimentellen IPs (Abb. 36) keinen Hinweis auf nennenswerte π /d π -Konjugation in Ph-AsMe₂. Nach diesen Berechnungen bewirken hier die As-d-Orbitale eine Elektronendichtever-schiebung (0,210 e⁻) von den H-Atomen der Methylgruppen in die As-CH₃-Bindungen. Dadurch wird das vorwiegend As-CH₃-bindende C-As-MO [= σ_2 (C-X) - MO in Abb. 23] deutlich stabilisiert.

3.3.7. Das PE-Spektrum von CH₂=CH-AsMe₂ (24)

Abb. 37 zeigt das PE-Spektrum von Dimethylvinylarsin (CH₂=CH-AsMe₂). Im IP-Bereich von 8 bis 12 eV liegen vier Banden mit einem korre-gierten Intensitätsverhältnis von ① : ② : ③ : ④ = 0,88 : 1,00 : 0,89 : 1,00. Ein Vergleich mit den PE-Spektren von AsMe₃ (43),

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (1a) und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{IAsMe}_2$ (vergl. Kapitel 3.3.4.) legt folgende Zuordnung nahe: Bande (1) resultiert aus der Ionisation des vorwiegend am As-Atom lokalisierten einsamen Elektronenpaares (n-MO). Bande (2) entspricht dem vorwiegend auf dem Vinylteil des Moleküls konzentrierten π -MO, während die Banden (3) und (4) den obersten beiden C-As bindenden π -MOs zuzuordnen sind.

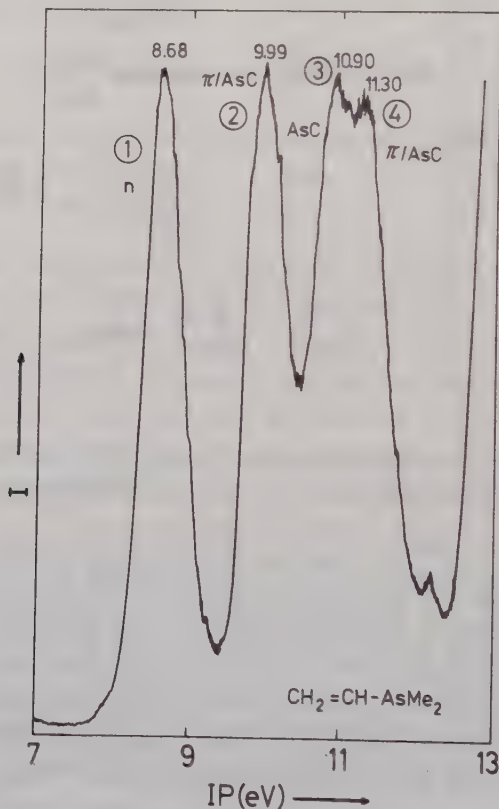


Abb. 37 Das PE-Spektrum von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{AsMe}_2$ (vergl. Text)

Prinzipiell kommen als mögliche Wechselwirkungen zwischen dem π -MO des Vinylrestes und dem Substituenten $-\text{AsMe}_2$ die schon auf Seite 68 bei $\text{Ph}-\text{AsMe}_2$ diskutierten vier Mechanismen in Frage. Nach Tabelle 1 ist dabei der induktive Effekt des Substituenten

-AsMe₂ auf das π -MO von CH₂=CH-AsMe₂ sicherlich vernachlässigbar. Ein Vergleich der PE-Spektren von CH₂=CH₂^(1a), CH₂=CH-AsMe₂ und AsMe₃⁽⁴³⁾ (Abb. 38) läßt für die restlichen drei Mechanismen folgende Schlüsse zu:

- Da die n-MOs von AsMe₃ und CH₂=CH-AsMe₂ nahezu das gleiche IP aufweisen, liegt entweder in CH₂=CH-AsMe₂ keine n/ π - bzw. n/ π^* -Konjugation vor, oder beide Effekte kompensieren sich gerade in ihrem Einfluß auf das IP des n-MOs.
- Falls überhaupt $\pi/d\pi$ -Konjugation in CH₂=CH-AsMe₂ vorliegt, dann ist die damit verbundene Ladungsübertragung auf das As-Atom so minimal, daß das n-MO gegenüber AsMe₃ nicht meßbar destabilisiert wird.
- Die Destabilisierung des π -MOS in CH₂=CH-AsMe₂ um 0,52 eV relativ zum $\pi(b_{2u})$ -MO des Äthens (als π -Basis-MO) und die Stabilisierung eines C-As-bindenden σ -MOS um 0,6 eV relativ zum $\sigma_e(C-As)$ -MO des AsMe₃ (als σ -Basis-MO) zeigen das Vorliegen von C-As-Hyperkonjugation an. Mit einer Energiedifferenz der Basisorbitale von $\Delta E = 10,70 \text{ eV}^{(43)} - 10,51 \text{ eV}^{(1a)} = 0,19 \text{ eV}$ und der Destabilisierung des π -MOS um $\delta E = 0,52 \text{ eV}$ erhält man nach Gl. 12b für das Wechselwirkungsintegral β der C-As-Hyperkonjugation in CH₂=CH-AsMe₂ einen Betrag von 0,61 eV.

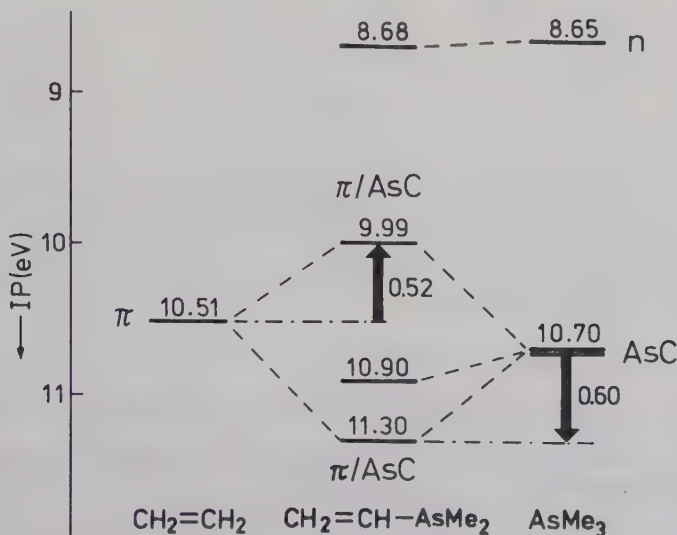


Abb. 38 Korrelationsdiagramm zu den PE-Spektren von CH₂=CH₂^(1a), CH₂=CH-AsMe₂ und AsMe₃⁽⁴³⁾ (vergl. Text).

Aus den betreffenden PE-Spektren konnte geschlossen werden, daß das Wechselwirkungsintegral β der C-P-Hyperkonjugation für Ph-P(n-Bu)_2 (0,65 eV) nicht größer ist als für $\text{CH}_2=\text{CH-P(n-Bu)}_2$ (0,75 eV). Nimmt man nun für das Wechselwirkungsintegral β der C-As-Hyperkonjugation in Ph-AsMe_2 einen Maximalwert von 0,61 eV an, so erhält man mit einer Differenz der Basisorbitale von

$\Delta E = 1,45$ eV (vergl. Abb. 36) nach Gl.(11) für die hyperkonjugative Destabilisierung des π ("b₁")-MO von Ph-AsMe_2 einen Betrag von $\delta E = 0,22$ eV. Ein derart kleines δE kann im PE-Spektrum von Ph-AsMe_2 (Abb. 35) nicht zu einer sichtbaren Aufspaltung der Banden (2) und (3) führen.

Um die experimentellen Ergebnisse theoretisch abzusichern, wurden CNDO/2 (16,34)-Rechnungen an $\text{CH}_2=\text{CH-AsMe}_2$ durchgeführt*. Nach diesen Rechnungen weist $\text{CH}_2=\text{CH-AsMe}_2$ in seiner stabilsten Konformation C_s-Symmetrie mit einer cis-Stellung des einsamen Elektronenpaares und der Doppelbindung auf (vergl. Abb. 46). In dieser Konformation ist n/ π - bzw. n/ π^* -Konjugation nach den Symmetrieregeln verboten. Aber auch für jedes andere Rotamer von $\text{CH}_2=\text{CH-AsMe}_2$ liegt nach den Rechnungen (Energien der MOs n und π^* wurden betrachtet) keine nennenswerte Konjugation dieser Art vor. Beim Übergang von einer sp zu einer spd-Basis bleiben die Energien der MOs n und π praktisch konstant, während das Ph-As- und As-Me-bindende C-As-MO [= σ_1 (C-X) von Abb. 23] um 0,6 eV und das nur As-Me-bindende C-As-MO [= σ_2 (C-X) von Abb. 23] sogar um 0,9 eV stabilisiert werden*. Diese Stabilisierung ist wie bei Ph-AsMe_2 auf eine durch die As-d -Orbitale bewirkte Elektronendichteververschiebung von den H-Atomen der Methylgruppen in die As-Me-Bindungen zurückzuführen. Weder die experimentellen IPs des n- oder π -MOs noch deren berechnete MO-Energien geben also einen Hinweis auf nennenswerte $\pi/d\pi$ - Konjugation in $\text{CH}_2=\text{CH-AsMe}_2$.

* Für die nach CNDO/2 (16,34)-Rechnungen stabilste Konformation von $\text{CH}_2=\text{CH-AsMe}_2$

3.3.8. Das PE-Spektrum von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ (24)

Abb. 39 zeigt das PE-Spektrum von Dimethylallylarsin, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$. Im Bereich von 8 bis 12 eV liegen vier Banden mit einem korregierten Intensitätsverhältnis von (1) : (2) : (3) : (4) = 0,83 : 1,0 : 1,0 : 1,2. Ihre Zuordnung gelingt durch einen Vergleich mit den PE-Spektren von $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (1a) und AsMe_3 (43): Bande (1) ist dem vorwiegend am As-Atom lokalisierten einsamen Elektronenpaar (n-MO) zuzuordnen. Bande (2) resultiert aus der Ionisation des vorwiegend auf dem Vinylrest von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ lokalisierten π -MO, während (3) und (4) die Ionisationsbanden der obersten beiden C-As-bindenden σ -MOs darstellen.

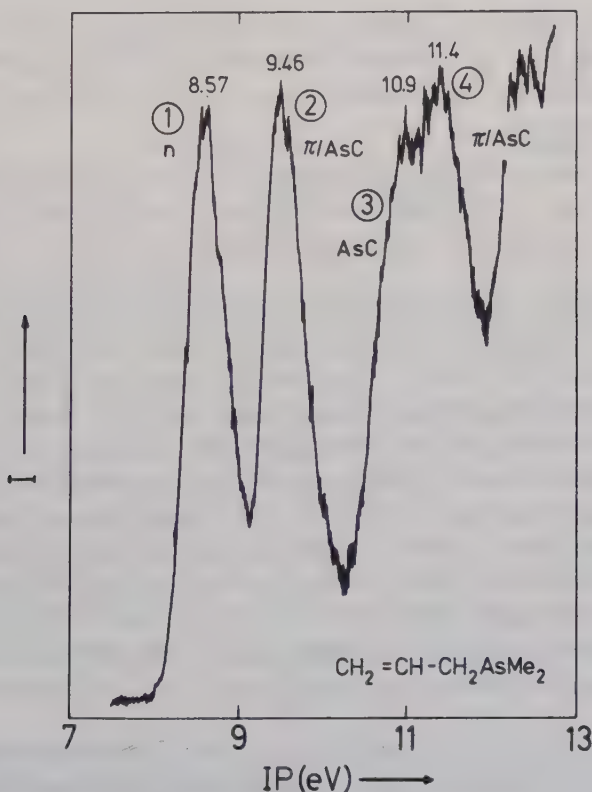


Abb. 39 PE-Spektrum von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ (vergl. Text)

Als mögliche Wechselwirkungen zwischen dem auf dem Vinylrest von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ lokalisierten π -MO einerseits und dem Substituenten $-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ andererseits kommen die auf Seite 68 angeführten Mechanismen und zusätzlich C-H-Hyperkonjugation in Frage. Dabei sollte der induktive Effekt des Substituenten $-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ auf das π -MO (vergl. Tabelle 1) vernachlässigbar sein. Wegen der großen Entfernung der Basisorbitale sollte auch die $\pi/d\pi$ -Konjugation zu schwach sein, um sich auf das IP des π - bzw. n-MO meßbar auszuwirken. Abb. 40 zeigt ein aus den PE-Spektren von $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ^(1a), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ und AsMe_3 ⁽⁴³⁾ abgeleitetes Korrelationsdiagramm. Man erkennt daraus:

- Es liegt kein Hinweis auf nennenswerte n/π - bzw. n/π^* - oder π/d -Konjugation vor.
- Das π -MO ist relativ zum $\pi(b_{2u})$ -MO des Äthens (dient als π -Basis-MO) um 1,05 eV destabilisiert und ein ^{*} C-As- σ -MO um 0,7 eV relativ zum σ_e (C-As)-MO des AsMe_3 (dient als C-As- σ -Basis MO) stabilisiert worden.
- Da nach b) starke C-As-Hyperkonjugation in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ vorliegt, muß die $-\text{CH}_2-\text{AsMe}_2$ -Bindung hier deutlich aus der Atomenebene des Vinylrestes herausgedreht sein.

Die Destabilisierung des π -MOs um 1,05 eV kann also nur auf C-H und C-As-Hyperkonjugation zurückgeführt werden. Für Diederwinkel α zwischen 90° und 120° (vergl. Abb. 47,48) wurde der Anteil der C-H-Hyperkonjugation an der Gesamtdestabilisierung des π -MO in Allylverbindungen zu maximal 0,31 eV abgeschätzt (vergl. S.14). Die ausschließlich durch C-As-Hyperkonjugation bewirkte Destabilisierung des π -MO beträgt dann $\Delta E = 0,74$ eV. Die C-As-Hyperkonjugation in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ führt damit zu einer symmetrischen Aufspaltung der beteiligten MOs (vergl. Abb. 40,1). Mit der Energiedifferenz der Basisorbitale von $\Delta E = 10,70$ eV ⁽⁴³⁾ - $10,51$ eV ^(1a) = 0,19 eV erhält man für die C-As-Hyperkonjugation in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{AsMe}_2$ nach Gl.(12b) ein Wechselwirkungsintegral β von 0,83 eV. Dieser Betrag

^{*}) Da von den obersten beiden C-As-MOs in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ das σ_1 (C-As)-MO (vergl. Abb. 23) vorwiegend CH_2 -As-bindend und das σ_2 (C-As)-MO fast nur As-Me-bindend wirkt, kommt praktisch nur das erstere für eine hyperkonjugative Kopplung mit dem π -MO in Frage.

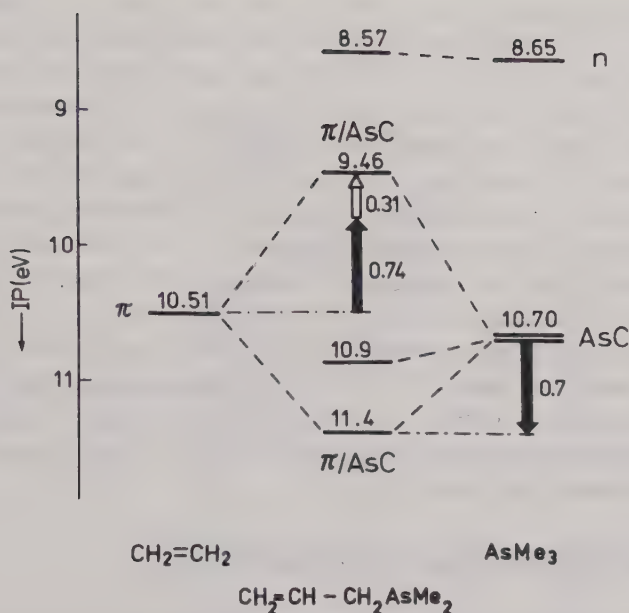


Abb. 40 Korrelationsdiagramm zu den PE-Spektren von $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ^(1a), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ und AsMe_3 ⁽⁴³⁾ (siehe Text).

stimmt mit den β -Werten für die C-P-Hyperkonjugation in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{P}(\text{n-Bu})_2$ (0,88 eV) und $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{P}(\text{n-Bu})_2$ (0,82 eV) gut überein, ist aber deutlich größer als der β -Wert für die C-As-Hyperkonjugation in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{AsMe}_2$ (0,61 eV). Analog zur C-P-Hyperkonjugation kann der kleinere β -Wert für die Vinylverbindung darauf zurückgeführt werden, daß hier das σ -Basis-MO durch eine 1,96 Å ⁽⁴¹⁾ lange C-As-Bindung, in der Allyl- und Benzylverbindung aber durch eine nur 1,51 Å lange C-C-Bindung, vom π -Basis-MO getrennt ist.

Nach seinem PE-Spektrum bevorzugt $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ bei 25°C in der Gasphase eine Konformation mit einer stark aus der Atomebene des Vinylrestes herausgedrehten $-\text{CH}_2-\text{AsMe}_2$ -Bindung. Nach CNDO/2-Rechnungen ist dies eine (LEP-trans, As-gauche)-Konformation mit

einem Diederwinkel $\alpha = 90^\circ$ (vergl. dazu Abb. 48). Für diese Konformation von Dimethylallylarsin wurden die Energien der obersten besetzten MOs nach CNDO/2 ^(16,34) mit sp- und spd-Basis berechnet. Danach geben die MO-Energien keinen Hinweis auf nennenswerte $\pi/d\pi$ -Konjugation. n/π - bzw. n/π^* -Konjugation ist bei einer (LEP-trans)-Stellung nicht zu erwarten. Wie bei Ph-AsMe_2 und $\text{CH}_2=\text{CH-AsMe}_2$ bewirken die As-d-Orbitale auch hier eine Elektronendichteverchiebung von den H-Atomen der Methylgruppen in die As-Me-Bindungen. Beim Übergang von einer sp- zu einer spd-Basis wird deshalb besonders das vorwiegend As-Me-bindende C-As-MO [= $\sigma_2(\text{C-X})$ in Abb. 23] stabilisiert (um 0,82 eV nach CNDO/2 ^(16,34)). Von den obersten beiden C-As-MOs tritt nach den CNDO/2 ^(15,16,34)-Rechnungen nur das vorwiegend $-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ -bindende σ -MO [= $\sigma_1(\text{C-X})$ in Abb. 23] mit dem π -MO in hyperkonjugative Wechselwirkung, genau wie im experimentellen Korrelationsdiagramm (Abb. 40).

3.3.9. Die Sonderstellung von $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$ ⁽²⁴⁾

Abb. 41 zeigt das PE-Spektrum von Dimethylbenzylarsin, $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$. Bande (1) ist wiederum dem vorwiegend am As-Atom lokalisierten einsamen Elektronenpaar (n-MO) zuzuordnen. Die Banden (2) und (3) resultieren aus der Ionisation der vorwiegend am Phenylrest konzentrierten MOs $\pi("b_1")$ und $\pi("a_2")$ (vergl. dazu Abb. 8), während die Banden (4) und (5) den obersten beiden C-As-bindenden σ -MOs entsprechen. Die korrigierten Bandenintensitäten verhalten sich wie $(1) : ((2) + (3)) : ((4) + (5)) = 0,82 : 2,00 : 2,00$ und stützen die getroffene Zuordnung.

Prinzipiell sind bei $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$ dieselben Wechselwirkungsmechanismen zwischen den π -MOs des Phenylrestes einerseits und dem Substituenten $-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ andererseits möglich wie bei $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{AsMe}_2$. Ein Vergleich der PE-Spektren von Benzol ^(1a), Ph-AsMe_2 , $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$ und AsMe_3 ⁽⁴³⁾ (Abb. 42) zeigt für $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$:

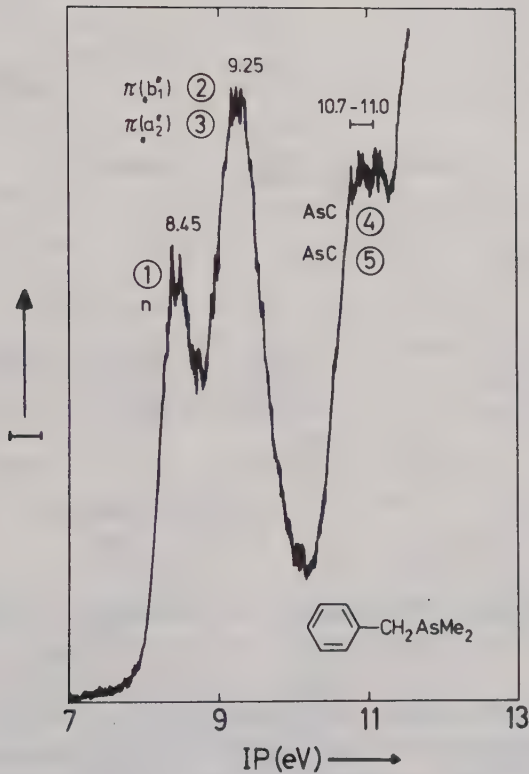


Abb. 41 PE-Spektrum von $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$ (vergl. Text)

- a) Das n-MO ist ungewöhnlich instabil.
- b) Die MOs $\pi("b_1")$ und $\pi("a_2")$ sind weder aufgespalten noch relativ zum $\pi(e_{1g})$ -HOMO des Benzols (dient als π -Basis-MO) verschoben.
- c) Auch die obersten beiden C-As- σ -MOs sind wie in Ph-AsMe_2 weder aufgespalten noch deutlich gegenüber dem $\sigma_e(\text{C-As})$ -MO des AsMe_3 (dient als C-As- σ -Basis-MO) verlagert .

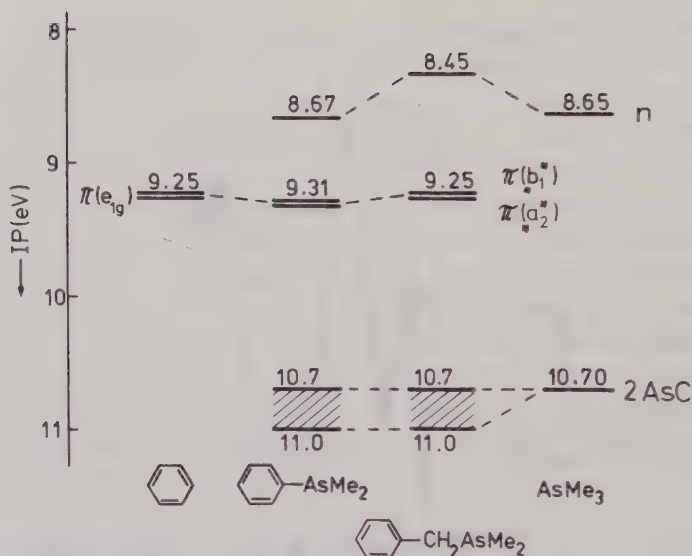


Abb. 42 Korrelationsdiagramm zu den PE-Spektren von Benzol (1a), Ph-AsMe₂, Ph-CH₂-AsMe₂ und AsMe₃ (43).

Nach den Beobachtungen b) und c) kann für die bei 25°C in der Gasphase bevorzugte Konformation von Ph-CH₂-AsMe₂ nennenswerte C-As-Hyperkonjugation im Gegensatz zu CH₂=CH-CH₂AsMe₂ ausgeschlossen werden. Damit nimmt Dimethylbenzylarsin gegenüber der Reihe der bisher untersuchten Benzylverbindungen Ph-CH₂X (X = Cl, Br, J, HgCl, P(n-Bu)₂ sowie CMe₃^(4c), SiMe₃^(4c), GeMe₃^(4c) und SnMe₃^(4c) eine Sonderstellung ein. Bei den anderen Benzylverbindungen wurden nämlich nahezu die gleichen Wechselwirkungsintegrale β für die C-X-Hyperkonjugation erhalten, wie bei den entsprechenden Allylverbindungen CH₂=CH-CH₂X. Daraus kann geschlossen werden, daß die Paare Ph-CH₂X/CH₂=CH-CH₂X in vergleichbaren Konformationen vorliegen. Nach Gl. (11) erhält man mit $\beta = 0,83$ eV (von CH₂=CH-CH₂AsMe₂) und einer Energiedifferenz der Basisorbitale von $\Delta E = 10,70$ eV - 9,25 eV (1a) = 1,45 eV für die Destabilisierung des $\pi(b_1^*)$ -MOs in Ph-CH₂AsMe₂ allein durch C-As-Hyperkonjugation einen Wert von

$\delta E = 0,38$ eV. Da im PE-Spektrum (Abb. 42) keine Destabilisierung des $\pi("b_1")$ -MOs relativ zum $\pi(e_{1g})$ -MO des Benzols zu beobachten ist, können $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{AsMe}_2$ offenbar nicht "isokonformer" sein. Vielmehr muß $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$ im Gegensatz zu $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{AsMe}_2$ eine Konformation bevorzugen, in der keine nennenswerte C-As-Hyperkonjugation möglich ist. Damit wären die Beobachtungen b) und c) (Seite 77) geklärt.

Nach CNDO/2^(16,34)-Rechnungen sind für $\text{Ph-CH}_2\text{-AsMe}_2$ zwei Konformere möglich: LEP-trans, As-gauche (Abb. 49) bzw. LEP-cis, As-cis (Abb. 50). Das PE-Spektrum von Dimethylbenzylarsin ist aber nur mit einer (LEP-cis, As-cis)-Konformation vereinbar. Nach den Rechnungen koppelt das n-MO in dieser Konformation mit einem vorwiegend am Phenylring lokalisierten δ -MO und erhält daher einen stark anti-bindenden 1s-Anteil des ihm zugewandten ortho-H-Atoms (Abb. 43)

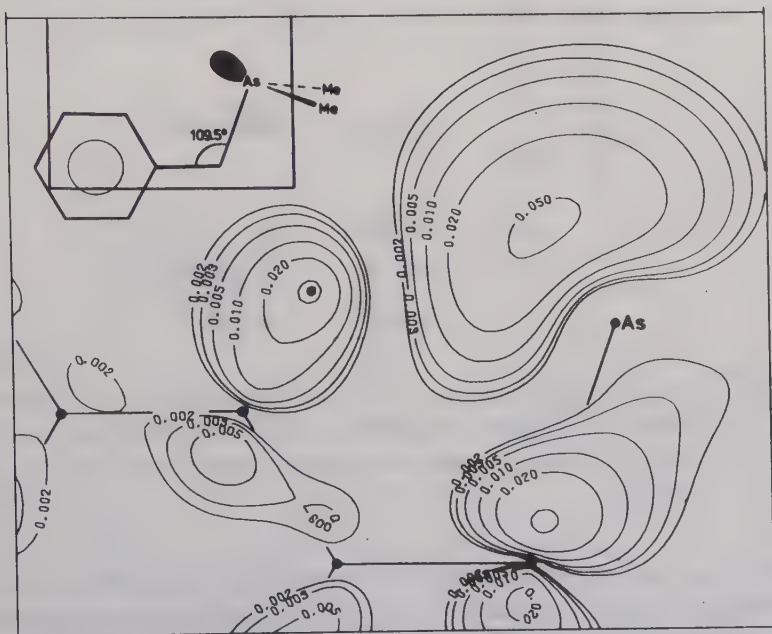


Abb. 43 Elektronendichte (in e/au^3) des n-MOs in der Symmetrieebene von (LEP-cis, As-cis)- $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$ nach CNDO/2^(16,24).

In einer (LEP-cis, As-gauche)-Konformation ist eine solche Wechselwirkung natürlich nicht möglich und die ungewöhnliche Destabilisierung des n-MOs unterbleibt (vergl. Abb. 44). Somit ist auch Beobachtung a) von Seite 77 mit einer (LEP-cis, As-cis)-Konformation von $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$ zu erklären. In dieser Konformation ist nach den Symmetrieregeln n/π -Konjugation unmöglich. Nach CNDO/2 (16,34)-Rechnungen sind die Energien der MOs n , π (" b_1 ") und π (" a_2 ") auch unabhängig davon, ob eine sp- oder spd-Basis verwendet wird. Das

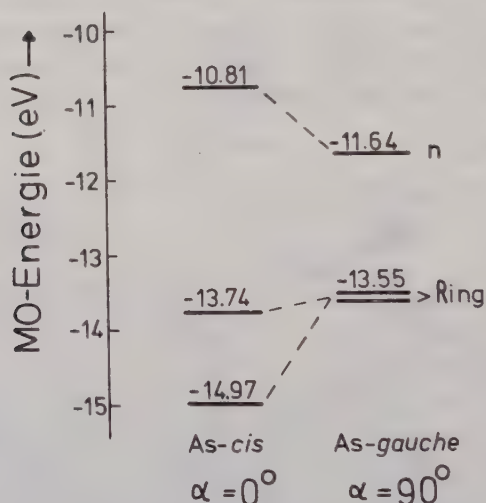


Abb. 44 Die MO-Energien des n-MO und der obersten beiden am Phenylring lokalisierten σ -MOs für (LEP-cis, As-cis)- und (LEP-cis, As-gauche)- $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$ nach CNDO/2 (vergl. Text).

π (" b_1 ")-MO von (LEP-cis, As-cis)- $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$ wird daher nur durch C-H-Hyperkonjugation gestört, die jedoch nicht zu einer sichtbaren Aufspaltung der Banden (2) und (3) im betreffenden PE-Spektrum (Abb. 41) führt (vergl. Seite 20), sondern lediglich zu einer relativ großen Halbwertsbreite von 0,90 eV.

3.3.10. C-As-Hyperkonjugation und Konformation

In Abb. 45 - 50 ist die nach CNDO/2 (16,24) berechnete Torsionsenergie mit (—○—; —●—) und ohne (15) (---Δ---; ---▲---) Berücksichtigung der π/AsR_2 - bzw. $\pi/\text{CH}_2\text{AsR}_2$ -Konjugation für Ph-AsMe_2 , $\text{CH}_2=\text{CH-AsMe}_2$, (LEP-cis)- $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{AsR}_2$ (R=H,Me), (LEP-trans)- $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{AsR}_2$ (R=H,Me), (LEP-cis)- $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$ und (LEP-trans)- $\text{Ph-CH}_2\text{AsR}_2$ (R=H,Me) als Funktion des Diederwinkels α dargestellt. Bei einigen Molekülen wurde noch die Torsionsenergie bei selektiver (35) Unterbrechung der $\pi/d\pi$ -Konjugation (—x—) als Funktion von α aufgetragen. Alle Torsionsenergien sind auf die nach der normalen CNDO/2-Rechnung stabilste Konformation des jeweils betrachteten Arsins bezogen.

Wie die Torsionskurven —○— (Abb. 45) und —●— (Abb. 31 zeigen, sollten Ph-AsMe_2 und PhPMe_2 isokonformer sein. Bei beiden Molekülen ist die stabilste Konformation nicht konjugativ sondern sterisch bestimmt, da sie unabhängig davon ist, ob die π/AsMe_2 - bzw. π/PMe_2 -Konjugation berücksichtigt wird oder nicht (vergl. auch α_{max} in Tab.9).

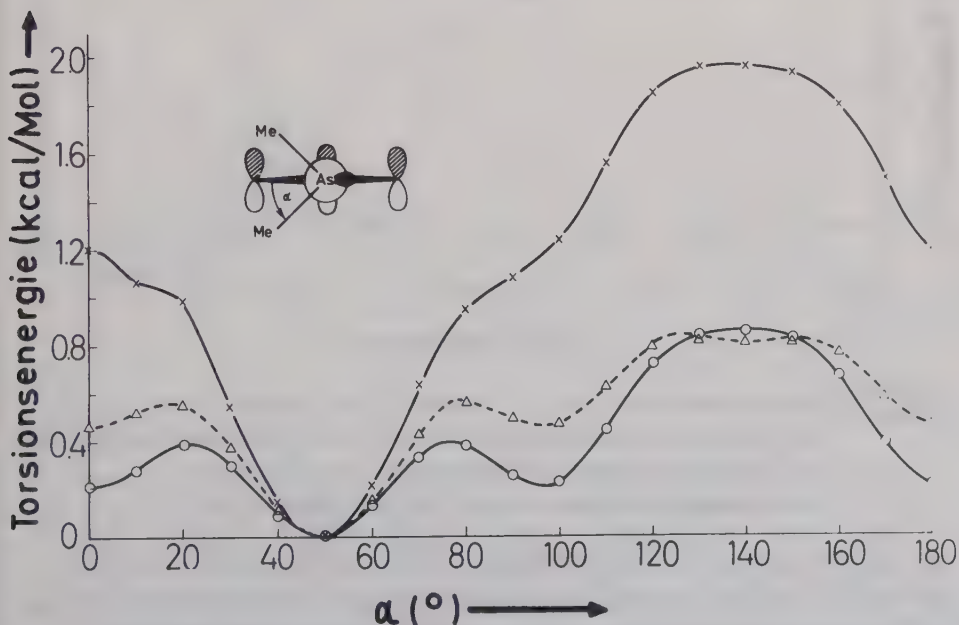


Abb. 45 Torsionsenergie von Ph-AsMe_2 mit (—○—) und ohne (---Δ---) Berücksichtigung der π/AsMe_2 -Konjugation sowie bei selektiv unterbrochener $\pi/d\pi$ -Konjugation (—x—), als Funktion von α .

Auch $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{AsMe}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PMe}_2$ sollten isokonformer sein, da ihre Torsionskurven (—○—, —●—) nahezu deckungsgleich verlaufen (Abb. 46,32). Die stabilste Konformation beider Moleküle ist konjugationsbestimmt, denn ohne Berücksichtigung von π/AsMe_2 - bzw. π/PMe_2 -Konjugation (---△---, ---▲---) würden sie andere Konformationen bevorzugen.

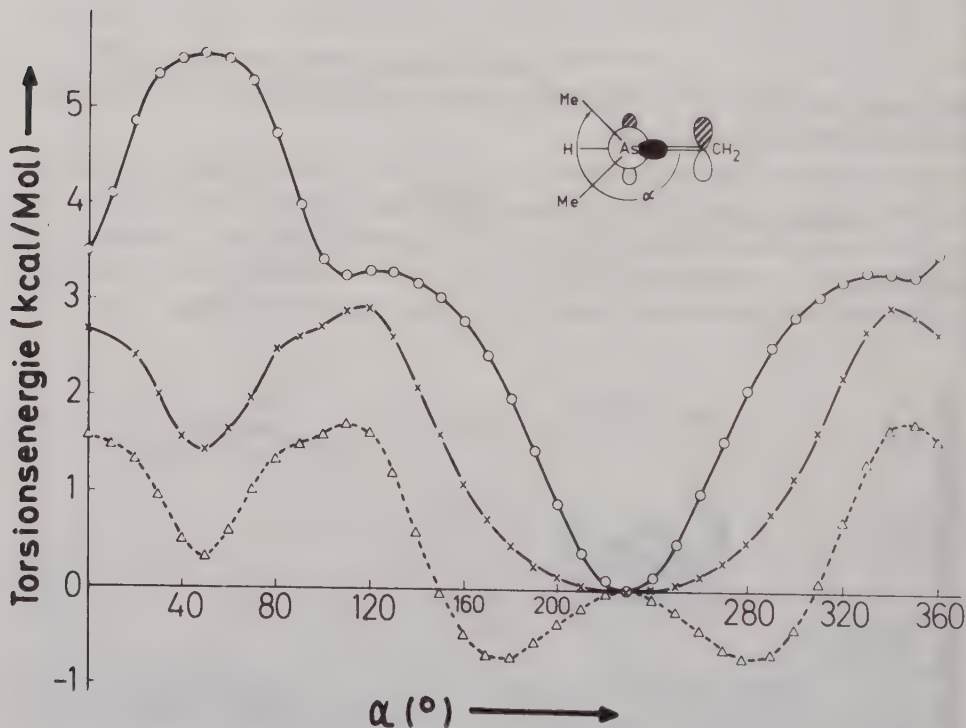


Abb. 46 Torsionsenergie von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{AsMe}_2$ mit (—○—) und ohne (---△---) Berücksichtigung der π/AsMe_2 -Konjugation sowie bei selektiv unterbrochener $\pi/d\pi$ -Konjugation (—x—) als Funktion von α . (vergl. Seite 82ff).

Bei $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsH}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ wurden Torsionskurven für (LEP-cis)- und (LEP-trans)-Stellung berechnet. Bei einer (LEP-cis)-Stellung bevorzugen beide Moleküle eine (As-cis)-Konformation (Abb. 47), obwohl ihre Konjugationsenergie bei $\alpha = 90^\circ$ maximal ist

(vergl. Tabelle 9). Bei diesem Diederwinkel ist jedoch die sterische Spannung maximal. Da $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ nach seinem PE-Spektrum eine Konformation mit stark aus der Atomebene des Vinylrestes herausgedrehter $-\text{CH}_2-\text{AsMe}_2$ -Bindung bevorzugt, kann bei diesem Molekül nach CNDO/2-Rechnungen keine (LEP-cis)-Stellung vorliegen.

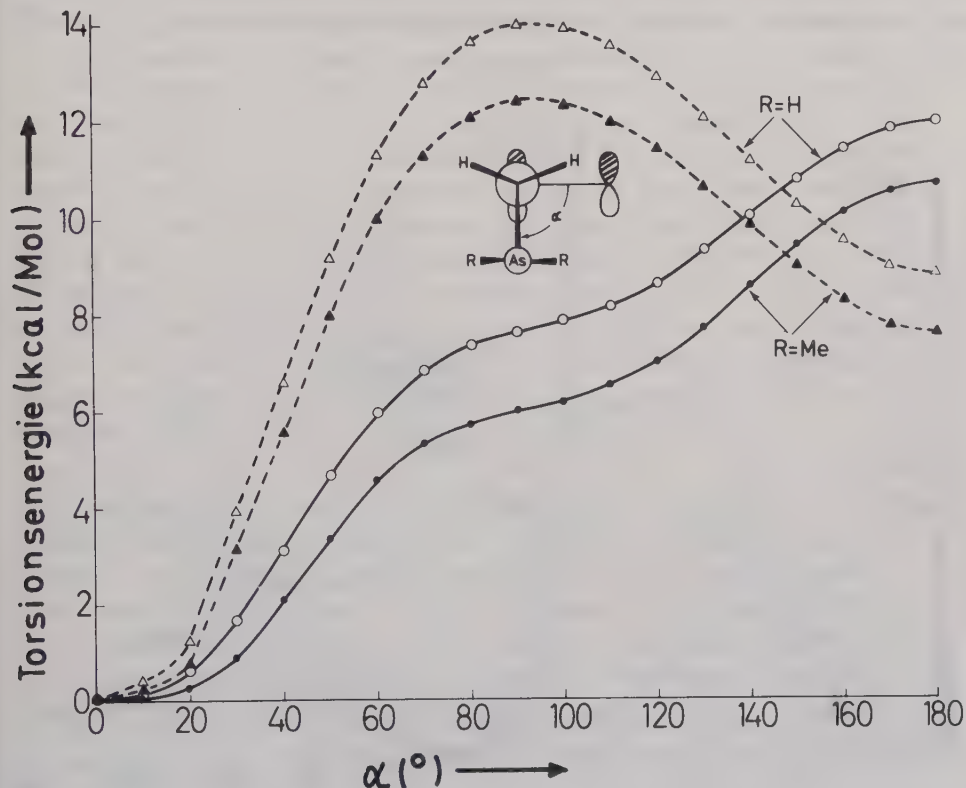


Abb. 47 Torsionsenergie von (LEP-cis)- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsR}_2$ mit (—○— für R=H, —●— für R=Me) und ohne (---Δ--- für R=H, ---▲--- für R=Me) Berücksichtigung der $\pi/\text{CH}_2\text{AsR}_2$ -Konjugation als Funktion von α .

Abb. 48 zeigt die Torsionskurven von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsH}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ für eine (LEP-trans)-Stellung. Analog zum entsprechenden Phosphin (Abb. 34) liegt bei (LEP-trans)- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsH}_2$

ein Gleichgewicht zwischen einem (As-cis)-Konformer mit $\alpha = 0^\circ$ und einem (As-gauche)-Konformer mit ($\alpha = 90^\circ$) vor. Das Energieminimum bei $\alpha = 90^\circ$ ist auf die hier maximale Stabilisierung durch $\pi/\text{CH}_2\text{AsH}_2$ -Konjugation zurückzuführen (vergl. Tabelle 9), denn die Torsionsenergie mit unterbrochener $\pi/\text{CH}_2\text{AsH}_2$ -Konjugation (--- Δ ---) ist für diesen Diederwinkel maximal. Das Minimum bei $\alpha = 0^\circ$ ist dagegen sterisch bedingt. (LEP-trans)- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ kann in keiner (As-cis)- oder ähnlichen Konformation vorliegen, da hier starke sterische Hinderung zwischen den H-Atomen der Methylgruppen und dem nächsten Vinyl-H-Atom auftritt. In Abb. 48 beobachtet man deshalb ein steiles An-

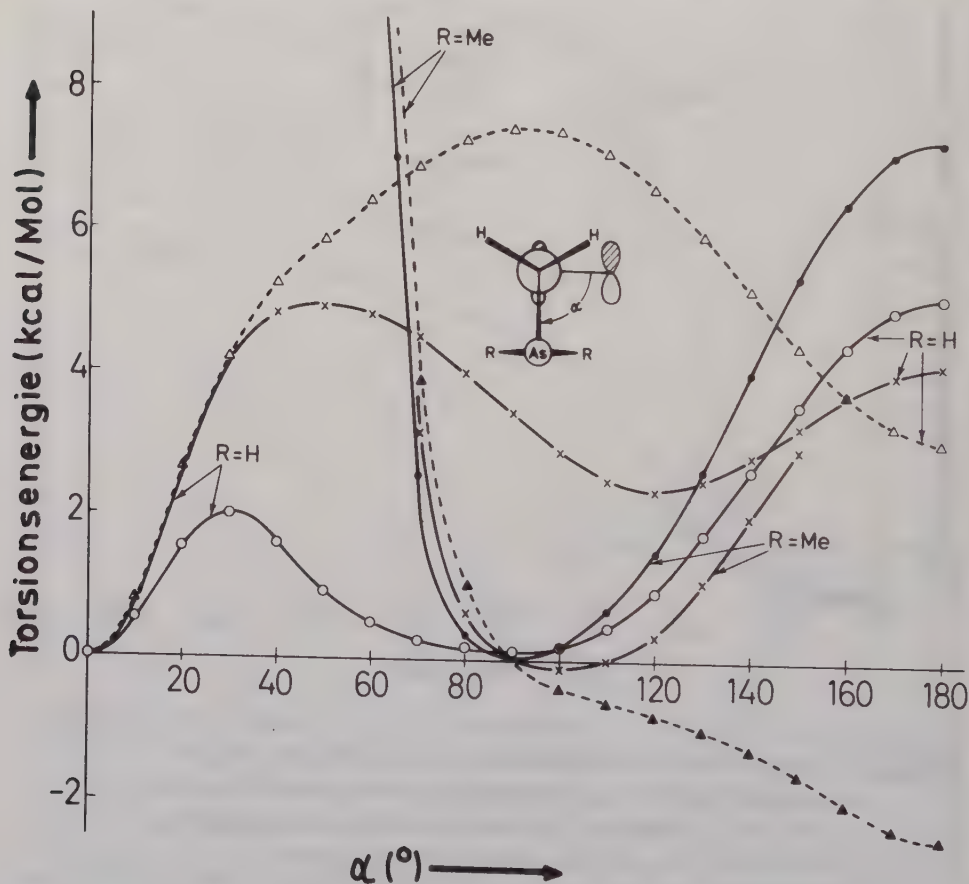


Abb. 48 Torsionsenergie von (LEP-trans)- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsR}_2$ mit (—○— für R=H, —●— für R=Me) und ohne (--- Δ --- für R=H, --- $\blacktriangle$ --- für R=Me) Berücksichtigung der $\pi/\text{CH}_2\text{AsR}_2$ -Konjugation sowie bei selektiv unterbrochener π/d_π -Konjugation (—x— für R=H, Me) als Funktion von α

steigen der Torsionsenergien ($\text{---}\bullet\text{---}$, $\text{---}\blacktriangle\text{---}$) für $\alpha < 80^\circ$. In Übereinstimmung mit dem PE-Spektrum von Dimethylallylarsin nimmt (LEP-trans)- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ eine (As-gauche)-Konformation mit $\alpha = 90^\circ$ ein,* die einen Kompromiß aus möglichst großer Stabilisierung durch $\pi/\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ -Konjugation (vergl. Tabelle 9) und möglichst kleiner sterischer Spannung darstellt. Eine (As-trans)-Konformation ($\alpha = 180^\circ$) wäre dagegen sterisch am günstigsten (Abb. 48: $\text{---}\blacktriangle\text{---}$).

Die Torsionskurven ($\text{---}\circ\text{---}$) für (LEP-trans)- $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{AsH}_2$ (Abb. 49) und das entsprechende Phosphin (Abb. 33) zeigen nahezu den gleichen Verlauf. Es liegt in beiden Fällen ein Gleichgewicht zwischen einem (As-gauche)- bzw. (P-gauche)-Konformer und einem instabileren (As-cis)- bzw. (P-cis)-Konformer vor. Beim Arsin werden die beiden äquivalenten (As-gauche)-Konformationen bei $\alpha = 70^\circ$ bzw. $\alpha = 110^\circ$ durch eine 0,1 Kcal/Mol hohe Barriere getrennt. (LEP-trans)- $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ bevorzugt eine Konformation mit $\alpha = 90^\circ$ (Abb. 49: $\text{---}\bullet\text{---}$), da für größere oder kleinere Diederwinkel α die zunehmende sterische Hinderung zwischen den Methyl-H-Atomen und den ortho-H-Atomen des Phenylrestes die Torsionskurve steil ansteigen läßt.

Abb. 50 zeigt, daß (LEP-cis)- $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ nach CNDO/2 (16,34)-Rechnungen eine (As-cis)-Konformation bevorzugt. Bei $\text{Ph}-\text{C}-\text{As} = 109,5^\circ$ liegt die stabilste Konformation nicht bei einer exakten (As-cis)-Stellung — also bei $\alpha = 0^\circ$ —, sondern bei $\alpha \approx 15^\circ$ vor. Die kleine Barriere von 0,4 Kcal/Mol bei $\alpha = 0^\circ$ ist auf die destabilisierende Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar am As-Atom und dem ortho-H-Atom zurückzuführen (vergleiche

*) Nach den CNDO/2-Rechnungen ist bei $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsR}_2$ die (LEP-cis, As-cis)-Konformation um 7,1 Kcal/Mol (R=H) bzw. 6,1 Kcal/Mol (R=Me) stabiler als die (LEP-trans, As-gauche)-Konformation mit $\alpha = 90^\circ$. Vergleiche dazu die CNDO/2-Berechnungen für Allylamin auf Seite 48.

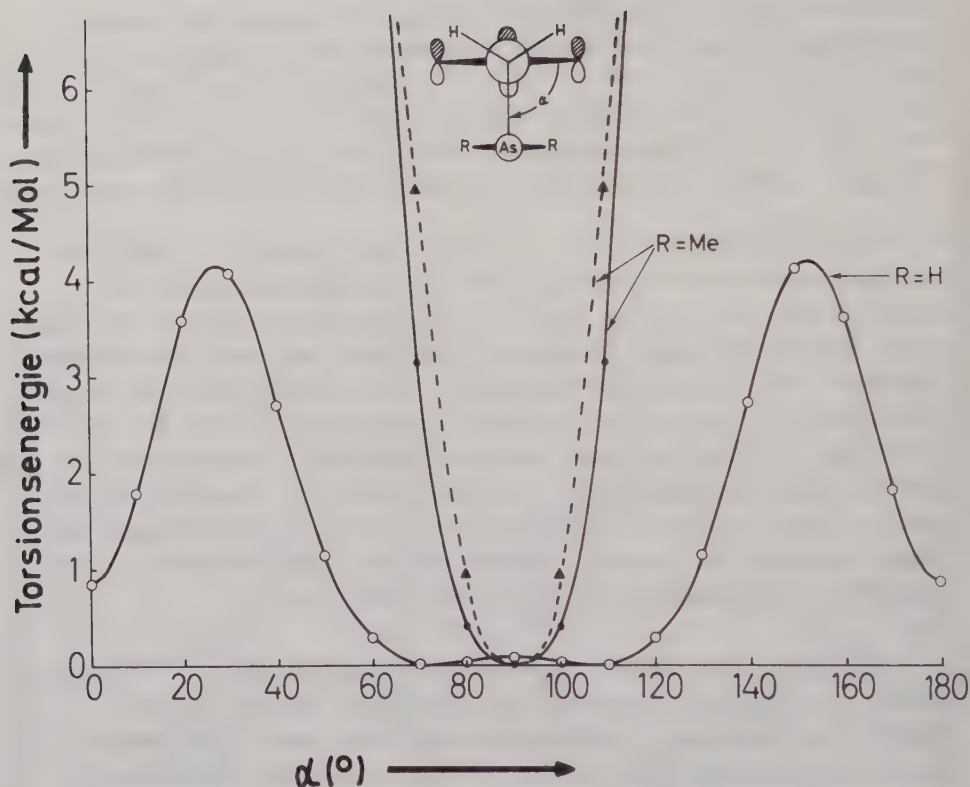


Abb. 49 Torsionsenergie von (LEP-trans)-Ph-CH₂AsR₂ mit (—○— für R=H, —●— für R=Me) und ohne (---▲--- für R=Me) Berücksichtigung der π /CH₂AsR₂-Konjugation als Funktion von α .

Abb. 43,44)*. Wie die Torsionskurve ohne Berücksichtigung der π /CH₂AsMe₂-Konjugation (---Δ---) zeigt, ist die stabilste Konfor-

*) Weitert man den Winkel Ph-C-As von $109,5^\circ$ auf 115° auf, so wird diese destabilisierende Wechselwirkung schwächer, und das Molekül bevorzugt die exakte (As-cis)-Konformation (Abb. 50, —●—). Durch diese Winkelaufweitung wird (LEP-cis, As-cis)-Ph-CH₂AsMe₂ aber um 6,5 Kcal/Mol destabilisiert (nach CNDO/2^(16,34)), so daß ★ Ph-C-As = $109,5^\circ$ bevorzugt ist.

mation von (LEP-cis)-Ph-CH₂AsMe₂ sterisch bestimmt. Die Konjugationsenergie (vergl. Tab. 9) ist für $\alpha = 90^\circ$ maximal. Nach den CNDO/2 (16,34)-Rechnungen ist die (LEP-cis, As-cis)-Konformation ($\alpha = 15^\circ$) von Ph-CH₂AsMe₂ 5,3 Kcal/Mol stabiler als die (LEP-trans, As-gauche)-Konformation mit $\alpha = 90^\circ$. Vergleicht man die Schlußfolgerungen aus dem PE-Spektrum mit den CNDO/2-Rechnungen, dann muß Dimethylbenzylarsin bei 25°C in der Gasphase eine (LEP-cis,As-cis)-Konformation bevorzugen.

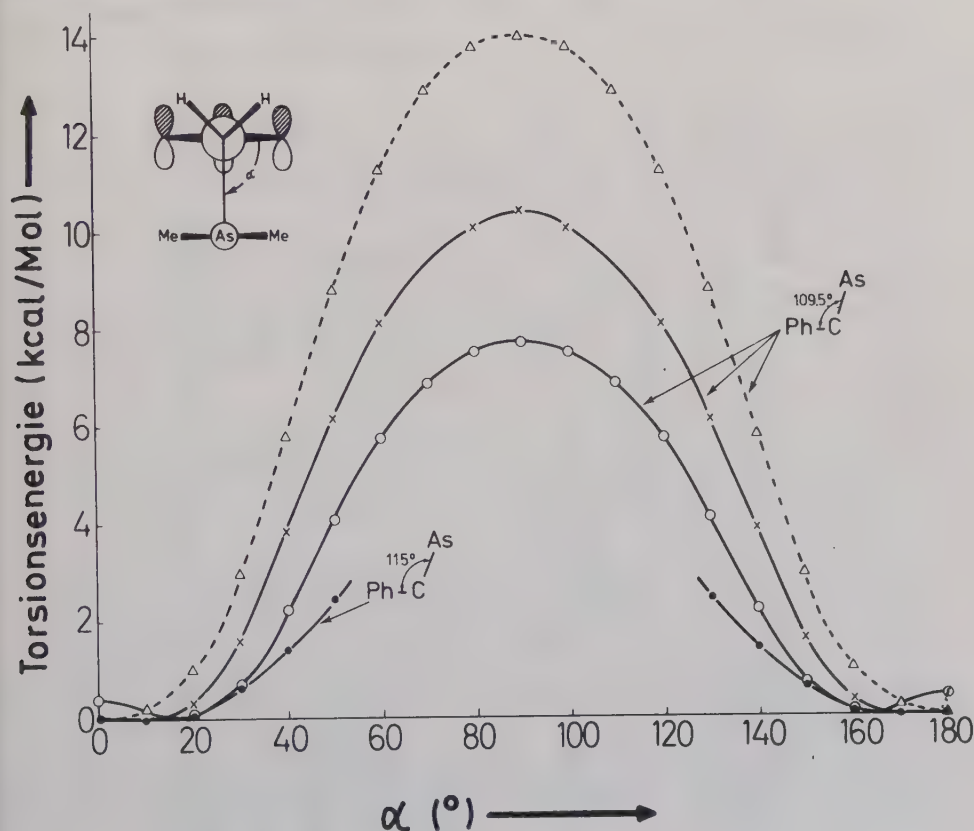


Abb. 50 Torsionsenergie von (LEP-cis)-Ph-CH₂AsMe₂ mit (—○—, —●—) und ohne (---Δ---) Berücksichtigung der π /CH₂AsMe₂-Konjugation sowie bei selektiv unterbrochener π /d π -Konjugation (—x—) als Funktion von α .

Tabelle 9

Maximale Konjugationsenergie ($E_{\text{Kon}}^{\text{max}}$), der ihr zugeordnete Diederwinkel α_{max} und ihr π/d_{π} -Anteil. Ferner ist die Differenz ($\Delta E_{\text{Kon}}^{\text{max}}$) zwischen dem maximalen und minimalen Betrag der Konjugationsenergie E_{Kon} für jedes Arsin angegeben. E_{Kon} ist stabilisierend.

Molekül	$(E_{\text{Kon}}^{\text{max}})$	davon π/d_{π} -Anteil	α_{max}	$(\Delta E_{\text{Kon}}^{\text{max}})$
Ph-AsMe ₂	39,6 Kcal/Mol	78 %	0°, 98°, 180°	0,3 Kcal/Mol
CH ₂ =CH-AsMe ₂	41,2	76 %	229°	5,2
(LEP-cis)-CH ₂ =CH-CH ₂ AsH ₂	31,7	17 %	90°	9,6
(LEP-cis)-CH ₂ =CH-CH ₂ AsMe ₂	32,0	17 %	90°	9,7
(LEP-trans)-CH ₂ =CH-CH ₂ AsH ₂	31,2	18 %	90°	9,3
(LEP-trans)-CH ₂ =CH-CH ₂ AsMe ₂	33,5	13 %	70°	11,1
(LEP-cis)-Ph-CH ₂ AsMe ₂	29,4	19 %	90°	6,8
(LEP-trans)-Ph-CH ₂ AsMe ₂	33,4	17 %	60°	8,3

Die Ergebnisse der CNDO/2-Rechnungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) Allyl- und Benzylarsine bevorzugen bei einer (LEP-cis)-Stellung eine (As-cis)-Konformation. Bei einer (LEP-trans)-Stellung liegt dagegen für AsH_2 -Gruppen ein Gleichgewicht zwischen einem (As-cis)- und einem (As-gauche)-Konformer und für AsMe_2 -Gruppen nur noch ein (As-gauche)-Konformer vor.

b) In der stabilsten Konformation von Ph-AsMe_2 und $\text{CH}_2=\text{CH-AsMe}_2$ liegt das einsame Elektronenpaar in der Knotenebene des π -Systems.

In der stabilsten Konformation von Ph-AsMe_2 und $\text{CH}_2=\text{CH-AsMe}_2$ sowie für die berechneten Benzyl- und Allylarsine mit (As-cis)-Stellung ist nach den Symmetrieregeln keine n/π - bzw. n/π^* -Konjugation möglich. Bei Benzyl- und Allylarsinen mit (LEP-trans)-Stellung sollte dieser Konjugationstyp ebenfalls keine Rolle spielen. In den genannten Fällen setzt sich daher die π/AsR_2 - bzw. $\pi/\text{CH}_2\text{AsR}_2$ -Konjugationsenergie E_{Kon} aus der Hyperkonjugationsenergie und der π/d_π -Konjugationsenergie zusammen. Eine detaillierte Analyse der Torsionskurven (Abb. 45 - 50) zeigt dann: Die stabilste Konformation von Ph-AsMe_2 ($\alpha = 49^\circ$, Abb. 45) zeichnet durch minimale sterische Hinderung und maximale Stabilisierung durch Hyperkonjugation, aber auch durch minimale Stabilisierung durch π/d_π -Konjugation aus. Dagegen ist die stabilste Konformation von $\text{CH}_2=\text{CH-AsMe}_2$ ($\alpha = 229^\circ$, Abb. 46) sterisch nicht bevorzugt, aber die Stabilisierung sowohl durch Hyperkonjugation als auch durch π/d_π -Konjugation ist hier optimal. Bei $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$ ist die stabilste Konformation sowohl für (LEP-cis)- als auch für (LEP-trans)-Stellung allein sterisch bestimmt. Für (LEP-cis)- $\text{Ph-CH}_2\text{AsMe}_2$ (Abb. 50) sind Hyperkonjugationsenergie und π/d_π -Konjugationsenergie bei $\alpha = 90^\circ$ maximal. Bei (LEP-trans)- $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{AsH}_2$ ist das cis-Konformer ausschließlich sterisch und das gauche-Konformer ausschließlich konjugativ bestimmt. Die Hyperkonjugationsenergie ist dabei für $\alpha = 110^\circ$ (Abb. 48) und die π/d_π -Konjugationsenergie für $\alpha = 65^\circ$ optimal, so daß E_{Kon} bei $\alpha = 90^\circ$ maximal wird. Bei (LEP-trans)- $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{AsMe}_2$ ist zwar die sterische Hinderung bei $\alpha = 180^\circ$ minimal, aber gleichzeitig auch die Stabilisierung durch Hyperkonjugation oder π/d_π -Konjugation. Bei Berücksichtigung der Hyperkonjugation wandert das Ener-

gieminimum dann auch nach $\alpha = 100^\circ$ und schließlich nach 90° , wenn noch die π/d_π -Konjugation eingeschaltet wird. Daß das Potentialminimum nicht bei $\alpha = 70^\circ$ liegt, wo E_{Kon} maximal ist (vergl. Tab. 9 und Abb. 48), liegt an der stark zunehmenden sterischen Hinderung für $\alpha < 90^\circ$. Bei diesem Molekül sind also Hyperkonjugation, π/d_π -Konjugation und sterische Kräfte konformationsbestimmend.

3.3.11. Zur π/d_π -Konjugation in Vinyl- und Phenylphosphinen bzw. -arsinen.

Nach Tab. (8 und 9) beträgt der Anteil der π/d_π -Konjugation an der π/PR_2 - bzw. π/AsR_2 -Konjugationsenergie E_{Kon} bei Vinyl- und Phenylphosphinen bzw. -arsinen 74 bis 78 %, das entspricht 27 - 31 Kcal/Mol oder 1,2 - 1,3 eV. Dennoch geben weder die experimentellen IPs noch die berechneten MO-Energien der n- und π -MOs dieser Moleküle einen Hinweis auf π/d_π -Konjugation. Ihr Mechanismus, wie er sich nach CNDO/2 (16,34)-Rechnungen mit (35) und ohne selektiver Unterbrechung der π/d_π -Konjugation darstellt, soll am Beispiel des $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{AsMe}_2$ (in seiner nach CNDO/2 stabilsten Konformation) erläutert werden:

In $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{AsMe}_2$ findet beim "Einschalten" von π/d_π -Konjugation eine Ladungsumverteilung statt. Von den Atomen C_1 und C_2 (vor allem von C_1) wird π -Elektronen-Ladung ($\approx 0,10 e^-$) auf das As-Atom übertragen (Abb. 51). Wie die Änderung der Atomnettoladungen zeigt, gibt das As-Atom seinerseits wieder σ -Elektronen-Ladung ($\approx 0,06 e^-$) an die Atome C_1 ($\approx 0,04 e^-$) und C_2 ($\approx 0,02 e^-$) ab. Im Endeffekt wird also durch die π/d_π -Konjugation in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{AsMe}_2$ Elektronenladung vom C_1 -Atom ($\approx 0,05 e^-$) auf das C_2 - ($\approx 0,01 e^-$) und As-Atom ($\approx 0,04 e^-$) übertragen. Durch die wachsende Nettoladung des C_1 -Atoms werden besonders die MOs mit hoher Elektronendichte am C_1 -Atomkern stabilisiert. Das sind aber vor allem tiefliegende σ -MOs mit hohem $2s(\text{C}_1)$ -Anteil.

Die π/d_π -Konjugationsenergie E_{π/d_π} läßt sich völlig analog zur Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} definieren (vergl. Gl. 15-17). Anstelle der Terme mit und ohne Berücksichtigung der Hyperkonjugation treten die entsprechenden Terme mit und ohne Berücksichtigung der π/d_π -Kon-

jugation. Mit dem Verfahren zur selektiven ⁽³⁵⁾ Konjugationsunterbrechung erhält man (analog zu Gl. 15) für $\text{CH}_2=\text{CH-AsMe}_2$ eine $\pi/\text{d}\pi$ -Konjugationsenergie von 31,3 Kcal/Mol. Dieser Betrag für $E_{\pi/\text{d}\pi}$ resultiert aus einer Abnahme der Gesamtorbitalenergie $2\sum E_i$ um 34,5 Kcal/Mol* und einer Zunahme der gesamten mittleren Elektro-nenabstoßung A_e um 3,2 Kcal/Mol, wenn man die $\pi/\text{d}\pi$ -Konjugation selektiv einschaltet (vergl. G. 15-16).

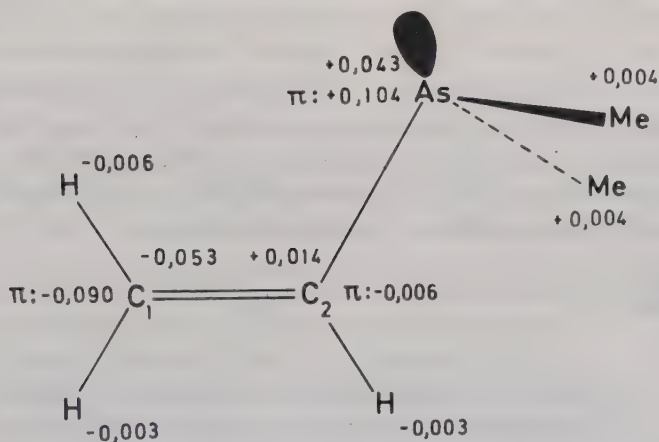


Abb. 51 Ladungsänderungen (in Einheiten der Elektronenladung e^-) in $\text{CH}_2=\text{CH-AsMe}_2$ beim Übergang von einer CNDO/2-Rechnung mit selektiv unterbrochener $\pi/\text{d}\pi$ -Konjugation zur normalen CNDO/2-Rechnung. Ein negatives Vorzeichen bedeutet also Verlust von Elektronen. Für die Atome C₁, C₂ und As ist zusätzlich die Änderung allein der π -Elektronenladung angegeben (vergl. Text).

*) Davon entfallen 2/3 auf fünf σ -MOs mit hohem $2s(\text{C}_1)$ -Anteil.

3.3.12. Zur Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp}

Am Beispiel von Propen, (LEP-trans, As-gauche)-Dimethylallylarsin ($\alpha = 90^\circ$, Abb. 48) und Dimethylvinylarsin ($\alpha = 229^\circ$, Abb. 46) soll gezeigt werden, aus welchen Energietermen sich die Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} nach dem CNDO/2^(16,34)-Verfahren zusammensetzt. Zur Berechnung von E_{Hyp} wird die Definitionsgleichung (15) herangezogen. Bei den Arsinen muß noch sichergestellt werden, daß in beiden Gesamtbindungsenergien $(E_{\text{ges}})_{\text{m.H.}}$ und $(E_{\text{ges}})_{\text{o.H.}}$ entweder die $\pi/d\pi$ -Konjugation enthalten oder nicht enthalten ist. Letzteres läßt sich dadurch erreichen, daß man $(E_{\text{ges}})_{\text{m.H.}}$ bei selektiver⁽³⁵⁾ Unterbrechung der $\pi/d\pi$ -Konjugation und $(E_{\text{ges}})_{\text{o.H.}}$ nach der Baird-Methode⁽¹⁵⁾ zur totalen Konjugationsunterbrechung berechnet. Die so nach Gl. (15) mit der CNDO/2-Methode berechneten Hyperkonjugationsenergien E_{Hyp} sind, wie alle in dieser Arbeit berechneten Konjugationsenergien E_{Kon} , stabilisierend. Allerdings berücksichtigt die CNDO/2-Methode nicht die Überlappung zwischen den Basisorbitalen (vergl. Fußnote auf Seite 5).

Tab. 10 Die Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} sowie Änderung der Gesamtorbitalenergie $2 \sum_i E_i$ und der gesamten mittleren Abstokungsenergie A_e der Elektronen durch Hyperkonjugation nach Gl. (15) und (17). Alle Energien sind in Kcal/Mol angegeben. Positive Terme sind stabilisierend.

Molekül	E_{Hyp}	$\Delta 2 \sum_i E_i$	$-\Delta A_e$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	23,6	29,6	- 6,0
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{AsMe}_2$ ($\alpha = 229^\circ$)	9,3	9,5	+ 0,4
(LEP-trans, As-gauche)- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ ($\alpha = 90^\circ$)	28,2	38,9	- 10,7

Im Wesentlichen resultiert E_{Hyp} aus der Stabilisierung der besetzten MOs durch σ/π^* - und π/σ^* -Konjugation (vergl. Tabelle 10)

3.4. Zur Bedeutung von Hyperkonjugation und transanularer Wechselwirkung in planaren Ringen

Für die Fünfringe 1-Silacyclopenten-3 (54) und 2,5-Dihydrofuran (55) wurde eine transanulare Wechselwirkung postuliert: In 1-Silacyclopenten-3 sollte $d_{\pi}(\text{Si-Atom})/\pi(\text{Doppelbindung})$ - und in 2,5-Dihydrofuran eine starke $n_{\pi}(\text{einsames Elektronenpaar am O-Atom})/\pi(\text{Doppelbindung})$ -Konjugation vorliegen. Für 1,1-Dimethyl-1-silacyclopenten-3 und 1,1-Dimethyl-1-germacyclopenten-3 konnte nennenswerte transanulare π/d_{π} -Konjugation mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie ausgeschlossen werden. (56)



1-Silacyclopenten-3



1,1-Dimethyl-1-silacyclopenten-3



1,1-Dimethyl-1-germacyclopenten-3

Hier soll die relative Bedeutung von transanularer und hyperkonjugativer Wechselwirkung zwischen der Doppelbindung und dem Heteroatom von 2,5 Dihydrothiophen, 2,5-Dihydrofuran und 3-Methylenthietan sowie zwischen den beiden Doppelbindungen von 1,4-Cyclohexadien untersucht werden.

3.4.1. 1,4-Cyclohexadien (57)

1,4-Cyclohexadien ist eines der einfachsten Moleküle, an denen das Zusammenwirken von hyperkonjugativer (through-bond-) (58) und transanularer (through-space-) Wechselwirkung von π -Basis-MOs beobachtet werden kann. 1,4-Cyclohexadien hat D_{2h} -Symmetrie (59a,b,c) und der Abstand der beiden Doppelbindungen beträgt 2,53 Å (60). Im PESpektrum (61a) von 1,4-Cyclohexadien beobachteten Heilbronner et al. eine Aufspaltung der obersten beiden π -MOs von 1,0 eV. Das oberste

π -MO legten sie als hyperkonjugativ antibindende, aber through-space-bindende ($\rightarrow \pi_+ - \text{CH}$), und das zweitoberste π -MO als through-space-antibindende ($\rightarrow \pi_-$) Kombination der beiden äthylenischen π -Basis-MOs fest ^{61a-d}) (Abb. 52,53).

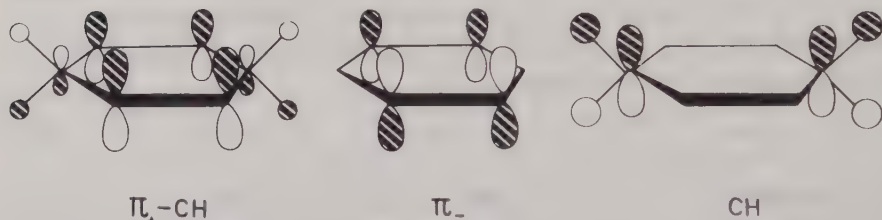


Abb. 52 Die obersten beiden π -MOs von 1,4-Cyclohexadien und das CH-Basis-MO für die through-bond-Konjugation.

Damit stand qualitativ fest, daß in 1,4-Cyclohexadien die through-bond-Wechselwirkung zwischen den π -Bindungen größer ist als ihre through-space-Konjugation. Mit der Baird-Methode ⁽¹⁵⁾ zur Konjugationsunterbrechung gelingt es nun, die transanulare und hyperkonjugative Aufspaltung der π -Basis-MOs in 1,4-Cyclohexadien getrennt zu berechnen:

Zunächst wird eine Doppelbindung vom Rest des Moleküls π -konjugativ isoliert. Für sie ist dann weder hyperkonjugative noch transanulare Wechselwirkung möglich. Man erhält so die Energie eines π -Basis-MOs (Stufe 1, Abb. 53).

In der zweiten Stufe werden beide Doppelbindungen π -konjugativ vom Rest des Moleküls isoliert. Sie können damit nur transanular aber nicht hyperkonjugativ (d.h. über die Methylengruppen) in Wechselwirkung treten. Man erhält so das CH-Basis-MO für die through-bond-Konjugation der Doppelbindungen und deren transanulare Aufspaltung (Stufe 2, Abb. 53).

In der dritten Stufe wird eine normale SCF-LCAO-Rechnung durchgeführt. Die Orbitalverschiebungen von Stufe 2 nach Stufe 3 sind dann auf hyperkonjugative Wechselwirkung mit den Methylengruppen zurückzuführen.

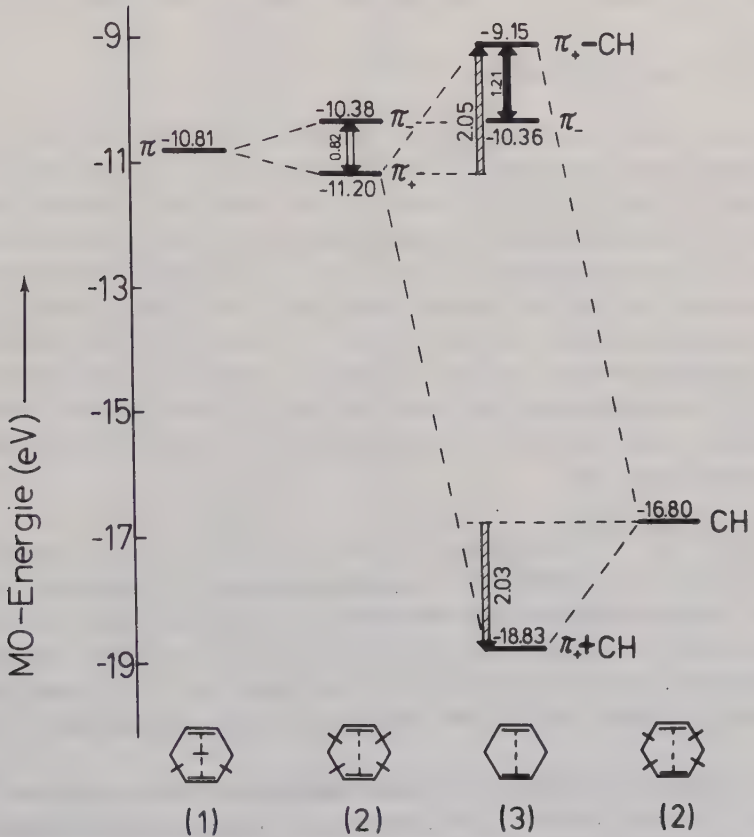


Abb. 53 Separate Berechnung von hyperkonjugativer und transanularer Aufspaltung der π -MOs in 1,4-Cyclohexadien nach der CNDO/S⁽¹⁷⁾-Methode (vergl. Text).

Nach CNDO/S⁽¹⁷⁾-Rechnungen (Abb. 53) beträgt die Aufspaltung der π -Basis-MOs durch transanuläre Konjugation 0,82 eV und die Destabilisierung der transanular bindenden Kombination (π^+) durch Hyperkonjugation 2,05 eV, so daß nach der Theorie eine Aufspaltung der obersten beiden π -MOs von 1,21 eV (experimentell: 1,0 eV^(61a))

resultiert. Die entsprechenden HINDO/2⁽¹⁸⁾-Werte sind: 0,59 eV, 1,84 eV und ebenfalls 1,21 eV. Die transannuläre (De)stabilisierung eines π -Basis-MOs in 1,4-Cyclohexadien beträgt damit nur 20 % (CINDO/S) bzw. 16 % (HINDO/2 und CINDO/2) der hyperkonjugativen Destabilisierung der π_+ -Kombination (Vergl. dazu loc.cit. 61d).

3.4.2. 2,5-Dihydrothiophen⁽⁶²⁾

Abb. 54 zeigt die PE-Spektren von Tetrahydrothiophen und 2,5-Dihydrothiophen. Die Banden (1) (Schwingungsfeinstruktur von $645 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$)* und (2) im PE-Spektrum von Tetrahydrothiophen sind den beiden einsamen Elektronenpaaren am S-Atom n_π (steht senkrecht auf der CSC-Ebene) und n_σ (liegt in der CSC-Ebene) zuzuordnen. Ein Vergleich der beiden PE-Spektren zeigt, daß die Banden (1) (Schwingungsfeinstruktur von $645 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$)[‡] und (3) im PE-Spektrum von 2,5-Dihydrothiophen analog zugeordnet werden müssen, während Bande (2) [Schwingungsstruktur von 1350 cm^{-1} , in Cyclopenten von 1320 cm^{-1} (vergl. loc.cit. 65)][§] eindeutig auf die Ionisierung des π -MOs zurückzuführen ist.

Nach CINDO/2⁽¹⁶⁾-Rechnungen sind die beiden obersten besetzten MOs in 2,5-Dihydrothiophen als hyperkonjugativ antibindende ($\rightarrow n_\pi$ -MO) und bindende Kombination ($\rightarrow \pi$ -MO) zwischen dem HOMO von cis-Buten einerseits und dem n_π -Elektronenpaar eines isolierten Schwefelatoms andererseits zu beschreiben (vergl. dazu Abb. 55). Diese theoretische Aussage ist mit den experimentellen Ergebnissen im Einklang:

Das HOMO des cis-Butens hat ein vertikales IP von 9,33 eV⁽⁵⁶⁾.

Das IP eines hyperkonjugationsfreien n_π -Elektronenpaares am Schwefelatom als zweites Basisorbital läßt sich durch Extrapolation der IPs⁽⁶⁷⁾ der n_π -MOs in der Reihe der Dialkylsulfide $(C_nH_{2n+1})_2S$ gegen $n = 0$ zu 9,09 eV gewinnen (vergl. Abb. 56).

* Die C-S-Schwingung im Molekülgrundzustand : 691 cm^{-1} (63)

‡ Die C-S-Schwingung im Molekülgrundzustand : 716 cm^{-1} (64)

§ Die C=C-Streckschwingung im Molekülgrundzustand von 2,5-Dihydrothiophen: 1647 cm^{-1} (64), von Cyclopenten: 1611 cm^{-1} (66)

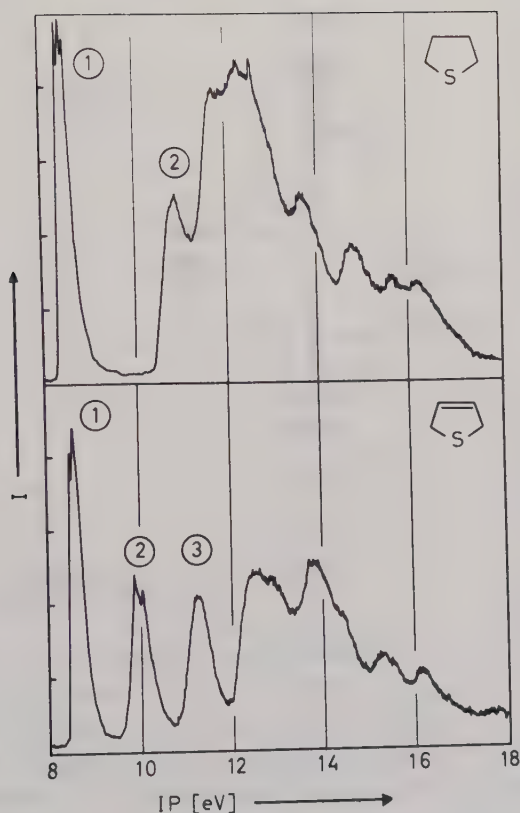


Abb. 54 Die PE-Spektren von Tetrahydrothiophen und 2,5-Dihydrothiophen.

Durch hyperkonjugative Wechselwirkung — d.h. via Methylengruppen — der Basisorbitale wird das n_{π} -Orbital um 0,55 eV destabilisiert und das π -Orbital um praktisch den gleichen Betrag (0,53 eV) stabilisiert. Das n_{π} -MO hat dann in 2,5-Dihydrothiophen mit 8,54 eV nahezu das gleiche IP wie die entsprechenden MOs in Tetrahydrothiophen (8,40 eV) oder Diäthylsulfid (8,44 eV)⁽⁶⁷⁾, die nur hyperkonjugativ gestört werden können.

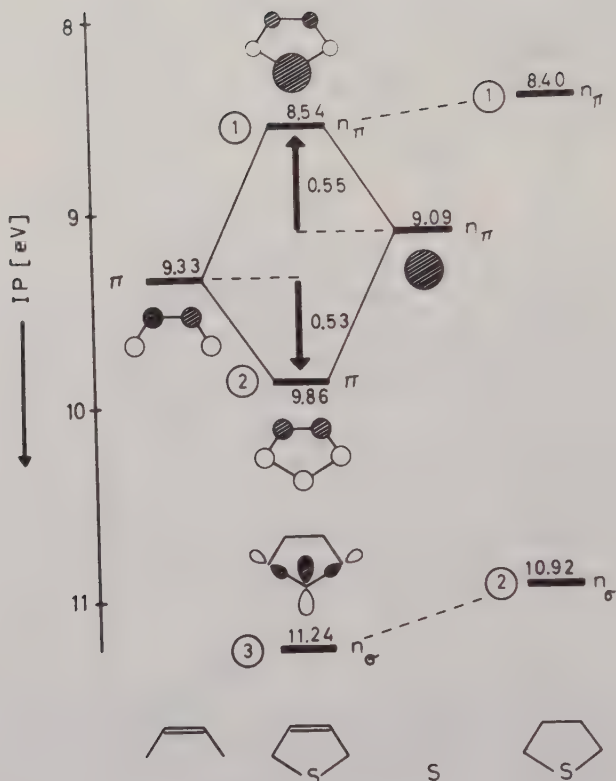


Abb. 55 Korrelationsdiagramm zu den obersten besetzten MOs in cis-Buten, 2,5-Dihydrothiophen, im "freien Schwefelatom" und Tetrahydrothiophen.

Das Aufspaltungsmuster in 2,5-Dihydrothiophen ist mit einer trans-anularen n_{π}/π -Konjugation dagegen nicht zu erklären. Wie aus der Form der MOs dieses Moleküls (Abb. 55) hervorgeht, müßte durch transanulare n_{π}/π -Konjugation das n_{π} MO gegenüber Tetrahydrothiophen stabilisiert und das π -MO gegenüber Cyclopenten (IP=9,10 eV⁽⁶⁵⁾) destabilisiert werden. Ferner zeigen CNDO/2⁽¹⁶⁾- und CNDO/S⁽¹⁷⁾-Rechnungen mit und ohne selektiver⁽³⁵⁾ Unterbrechung der π/d_{π} (S-Atom)-Konjugation, daß in 2,5 Dihydrothiophen keine transanulare π/d_{π} -Konjugation vorliegt.

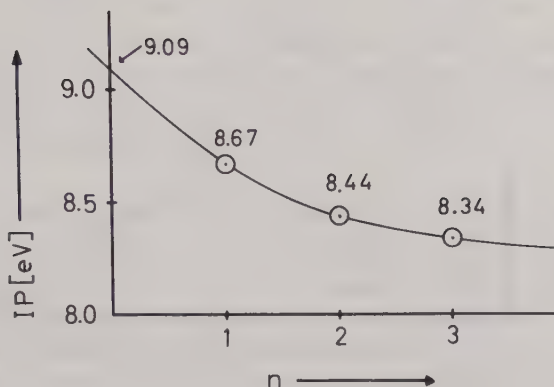


Abb. 56 IPs der $n\pi$ -MOs in den Dialkylsulfiden $(C_nH_{2n+1})_2S$ gegen n.

3.4.3. 2,5-Dihydrofuran (68)

Abb. 57 zeigt die PE-Spektren von Tetrahydrofuran (THF) und 2,5-Dihydrofuran. Bande (1) im PE-Spektrum von THF und Bande (2) im PE-Spektrum von 2,5-Dihydrofuran sind dem vorwiegend am O-Atom lokalisierten und senkrecht auf der COC-Ebene stehenden einsamen Elektronenpaar ($n\pi$ -MO) zuzuordnen. Bande (1) im PE-Spektrum von 2,5-Dihydrofuran (Schwingungsfineinstruktur: 1210 cm^{-1})* resultiert aus der Ionisation des vorwiegend an der Doppelbindung lokalisierten π -MOs (π_1 -MO, vergl. Abb. 58).

Die hier getroffene Bandenzuordnung und die gemessenen IPs stimmen mit den Ergebnissen von Weiler et al.⁽⁵⁵⁾ überein. Weiler et al. schließen jedoch daraus auf eine transannuläre $n\pi/\pi_1$ -Konjugation mit einer Aufspaltung von $\approx 1,4\text{ eV}$. Diese Interpretation beruht auf zwei nicht zulässigen Voraussetzungen:

- Die hyperkonjugative Kopplung zwischen dem $n\pi$ -MO und den π -MOs in 2,5-Dihydrofuran ist vernachlässigbar.
- Der induktive Effekt des O-Atoms auf das π_1 -MO in 2,5-Dihydrofuran beträgt $0,8\text{ eV}$ (stabilisierend).

*)C=C-Schwingung im Molekülgrundzustand: 1675 cm^{-1} (69)

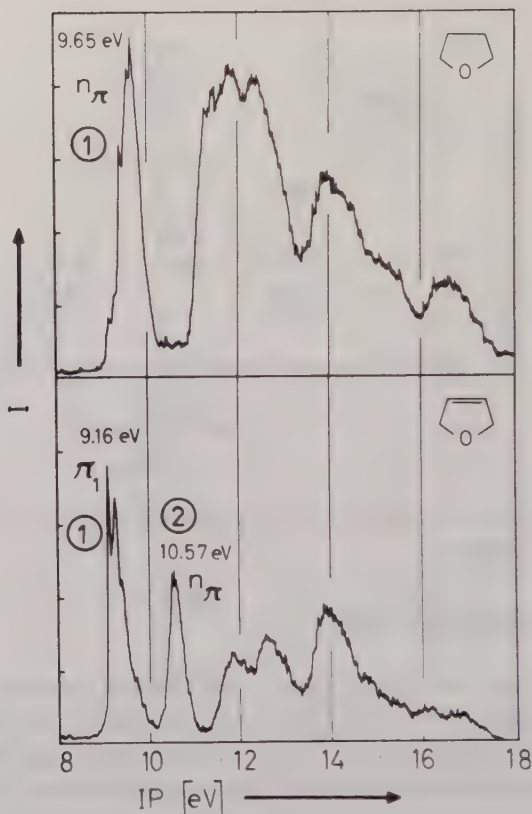


Abb. 57 PE-Spektrum von Tetrahydrofuran und 2,5-Dihydrofuran.

Während sich das vertikale IP des $n\pi$ -MOS von THF (9,65 eV) gut in die Reihe der entsprechenden IPs⁽⁷⁰⁾ der Dialkyläther einfügt:

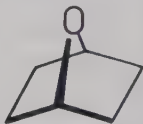
$\text{H}_3\text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$	10,04 eV
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$	9,63 "
$(\text{n-C}_3\text{H}_7) - \text{O} - (\text{n-C}_3\text{H}_7)$	9,52 "

fällt das $n\pi$ -MO von 2,5-Dihydrofuran durch seine ungewöhnlich tiefe Lage (IP = 10,57 eV) aus der Reihe. Auch die Form dieses MOS

zu dem die Methylengruppen in 2- und 5-Stellung mit insgesamt 5,5 % der n_{π} -Elektronenladung (nach MINDO/2⁽¹⁸⁾) praktisch nichts beitragen, ist auffällig. Beide Ergebnisse folgen zwanglos aus der hyperkonjugativen Wechselwirkung geeigneter Basis-MOs, nämlich des hyperkonjugationsfreien n_{π} -MOs einerseits mit den π_1 - und π_2 -MOs des cis-Butens andererseits.

Das IP eines hyperkonjugationsfreien n_{π} -MOs des Sauerstoffatoms läßt sich durch Extrapolation ($n \rightarrow 0$) der entsprechenden IPs der Dialkyl-äther ($C_nH_{2n+1}_2O$ (s.S.100) zu $10,7 \pm 0,2$ eV abschätzen. Das π -HOMO des cis-Butens (π_1 -Basis-MO) hat ein IP von 9,33 eV⁽⁵⁶⁾. Durch eine hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen den beiden Basisorbitalen n_{π} und π_1 sollte daher (vergl. Abb. 1) das π_1 -MO um δE destabilisiert und das n_{π} -MO um den gleichen Betrag δE stabilisiert werden. Die erwartete Aufspaltung von $2 \delta E$ wird jedoch nicht beobachtet (Abb. 58). Das hat zwei Ursachen: Die hyperkonjugative Destabilisierung δE des π_1 -MOs in 2,5-Dihydrofuran wird teilweise durch die stabilisierende induktive Wirkung des Sauerstoffatoms kompensiert. Anhand der PE-Spektren von 7-Oxabicyclo [2.2.1]-heptan⁽⁵⁵⁾, 7-Oxabicyclo [2.2.1]hept-2-en⁽⁵⁵⁾ und Bicyclo[2.2.1]hept-2-en⁽⁷¹⁾ läßt sich diese induktive Wirkung auf maximal* 0,45 eV abschätzen.

Tabelle 10 IPs der n_{π} - und π -MOs der angegebenen Bicyclen

			
IP(eV) n_{π}	9,57	9,83	-
π	-	9,44	8,97

*) Ein Teil der Stabilisierung des π -MOs um 0,47 eV beim Übergang von Bicyclo[2.2.1]hept-2-en nach 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en ist nämlich auf seine geringere Destabilisierung durch Hyperkonjugation beim Ersatz zweier C-C durch zwei C-O-Bindungen zurückzuführen.

Andererseits unterbleibt die erwartete Stabilisierung des n_{π} -MOs in 2,5-Dihydrofuran, weil das n_{π} -Basisorbital wegen seiner tiefen Lage ebenfalls mit dem π_2 -MO des cis-Butens eine wirksame hyperkonjugative Kopplung eingeht. Da also das n_{π} -Basisorbital mit dem π_1 -MO des cis-Butens bindend und mit dem π_2 -MO des cis-Butens antibindend zum n_{π} -MO des 2,5-Dihydrofurans koppelt, bleibt seine Energie unverändert und es weist keine Beiträge der Methylengruppen auf. Die Beiträge der π_1 - und π_2 -MOs des cis-Butens kompensieren sich nämlich an diesen Stellen (vergl. Abb. 58).

In einer kürzlich erschienenen Arbeit ⁽⁷²⁾ über Homoallyläther konnte gezeigt werden, daß auch dort die n_{π}/π -Konjugation überwiegend hyperkonjugativ (through bond) erfolgt. Der induktive Effekt des O-Atoms auf die π -MOs dieser Moleküle wurde zu $\approx 0,1$ eV bestimmt.

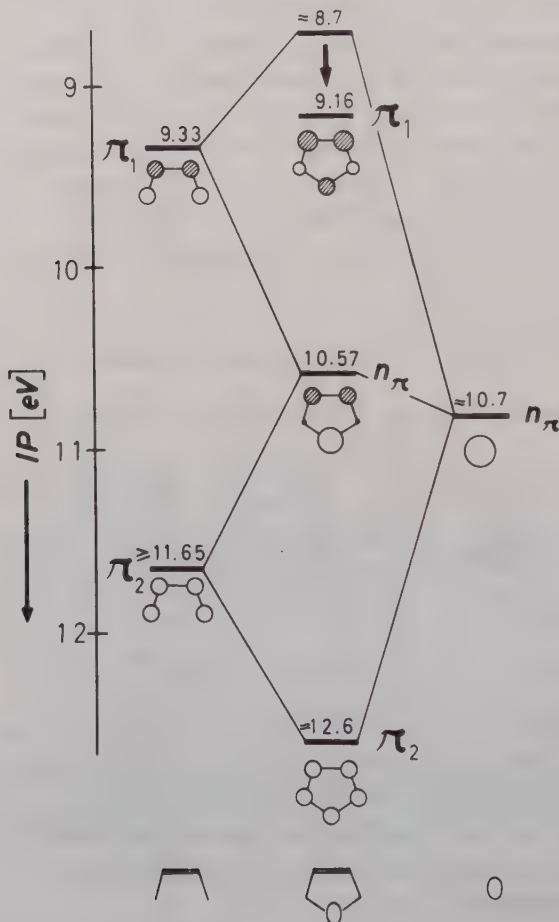


Abb. 58 Wechselwirkungsdiagramm der obersten besetzten MOs in cis-Buten, 2,5-Dihydrofuran und im "hyperkonjugationsfreien Sauerstoffatom". Der auf das π_1 -Niveau weisende Pfeil stellt die induktive Wirkung des O-Atoms dar.

3.4.4. 3-Methylthietan

Abb. 59 zeigt die PE-Spektren von Thietan und 3-Methylthietan. Bande (1) (Schwingungsfineinstruktur jeweils 800 cm^{-1})* ist in beiden Spektren dem vorwiegend am Schwefelatom lokalisierten einsamen Elektronenpaar, dessen Knotenebene mit der CSC-Ebene zusammenfällt (n_{π} -MO), zuzuordnen. Bande (2) im Spektrum von Thietan und Bande (3) im Spektrum von 3-Methylthietan sind dem zweiten, vorwiegend am S-Atom lokalisierten einsamen Elektronenpaar, das in der CSC-Ebene liegt (n_{σ} -MO), zuzuordnen. Bande (2) im PE-Spektrum von 3-Methylthietan (Schwingungsfineinstruktur 1450 cm^{-1})§ resultiert schließlich aus der Ionisation des vorwiegend an der exocyclischen Doppelbindung lokalisierten π -MOs. Die korrigierten Bandenintensitäten im PE-Spektrum von Thietan ((1) : (2) = 1,10 : 1) und 3-Methylthietan ((1) : (2) : (3) = 1,00 : 1,00 : 1,05) entsprechen den getroffenen Zuordnungen, die auch mit der Orbitalsequenz aus CNDO/S⁽¹⁷⁾-Rechnungen voll übereinstimmen.

Nach CNDO/2⁽¹⁶⁾- und CNDO/S⁽¹⁷⁾-Rechnungen lassen sich das n_{π} - und π -MO in 3-Methylthietan im wesentlichen als eine hyperkonjugativ antibindende ($\rightarrow n_{\pi}$ -MO) bzw. hyperkonjugativ bindende ($\rightarrow \pi$ -MO) Linearkombination aus dem π -HOMO des Isobutens (IP = $9,24\text{ eV}$ ⁽⁷⁶⁾) und dem hyperkonjugationsfreien n_{π} -Orbital des S-Atoms (IP = $9,09\text{ eV}$, vergl. Abb. 56) beschreiben. Abb. 60 zeigt das entsprechende Wechselwirkungsdiagramm. Mit $\delta E = 1/2 (0,62\text{ eV} + 0,50\text{ eV}) = 0,56\text{ eV}$ und einer Differenz der Basisorbitale von $\Delta E = 0,15\text{ eV}$ erhält man nach Gl. (12b) für das Wechselwirkungsintegral β der hyperkonjugativen n_{π}/π -Kopplung in 3-Methylthietan ein Betrag von $0,63\text{ eV}$. Aus dem Wechselwirkungsdiagramm (Abb. 55) für die ebenfalls hyperkonjugative n_{π}/π -Kopplung in 2,5-Dihydrothiophen erhält man nach Gl. (12b) ein β von $0,65\text{ eV}$!

*) Totalsymmetrische Gerüstschwingung im Molekülgrundzustand von Thietan: 698 cm^{-1} (73)

§) C=C-Schwingung im Molekülgrundzustand von Methylencyclobutan: 1678 cm^{-1} (74).

C=C-Schwingung im Ionengrundzustand von Methylencyclobutan: 1450 cm^{-1} (75).

Da für diese beiden Moleküle die δE -Werte der hyperkonjugativen n_{π}/π -Konjugation nahezu gleich und auch die Energien der Basisorbitale gleich (n_{π} -Basisorbital) bzw. fast gleich (π -Basisorbitale) sind, ist es nicht erstaunlich, daß die IPs der n_{π} - und π -Orbitale von 2,5-Dihydrothiophen und 3-Methylen-thietan so gut übereinstimmen.

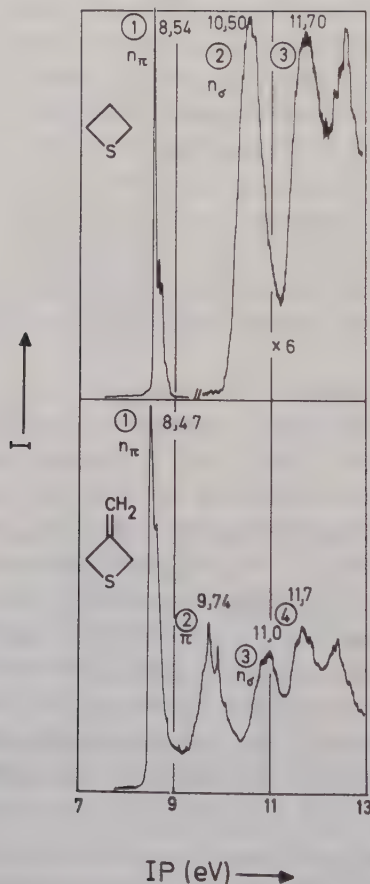


Abb. 59 PE-Spektren von Thietan und 3-Methylen-thietan.

Die nahezu identischen IPs der n_{π} -MOs von Thietan (8,54 eV) und 3-Methylenthietan (8,47 eV) zeigen auch, daß die Stabilisierung des π -MOs im letztgenannten Molekül (IP = 9,74 eV) relativ zum π -MO des Methylencyclobutens (IP = 9,19 eV^(1a,75)) im Wesentlichen hyperkonjugativ und nicht durch transanulare $\pi/d_{\pi}(\text{S-Atom})$ -Konjugation verursacht wird, die die Elektronendichte am S-Atom erhöhen müßte. CNDO/2⁽¹⁶⁾- und CNDO/S⁽¹⁷⁾-Rechnungen mit und ohne selektiver⁽³⁵⁾ Unterbrechung der π/d_{π} -Konjugation geben ebenfalls keinen Hinweis auf eine Wechselwirkung dieser Art in 3-Methylenthietan.

Nach CNDO/2⁽¹⁷⁾-Rechnungen^(15,35) an 2,5-Dihydrothiophen und 3-Methylenthietan beträgt die Stabilisierung des jeweiligen n_{π} -MOs durch transanulare n_{π}/π -Konjugation nur 19 bis 20 % der durch Hyperkonjugation (through-bond-Konjugation) verursachten Destabilisierung des n_{π} -MOs.

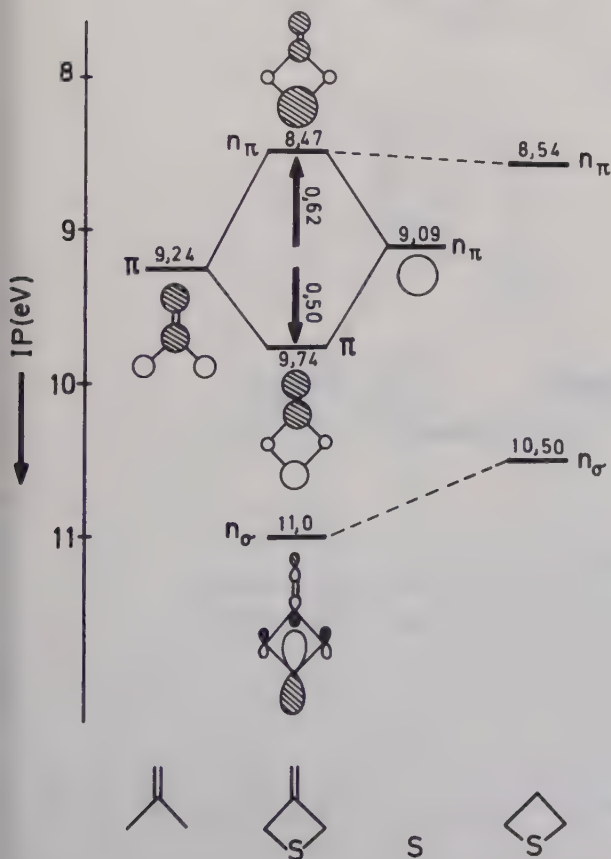


Abb. 60 Wechselwirkungsdiagramm zu den obersten besetzten MOs in Isobuten, 3-Methylenthietan im "hyperkonjugationsfreien" Schwefelatom und Thietan.

4. Gespannte Cycloalkine (77)

Ein weiteres Molekül, in dem transannulare $n\pi/\pi$ -Konjugation vorliegen könnte, stellt 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacycloheptin (1) dar. $n\pi$ steht hier für das senkrecht auf der C-S-C-Ebene stehende einsame Elektronenpaar des S-Atoms und π für das acetylenische π_y -MO (vergl. Abb. 61).

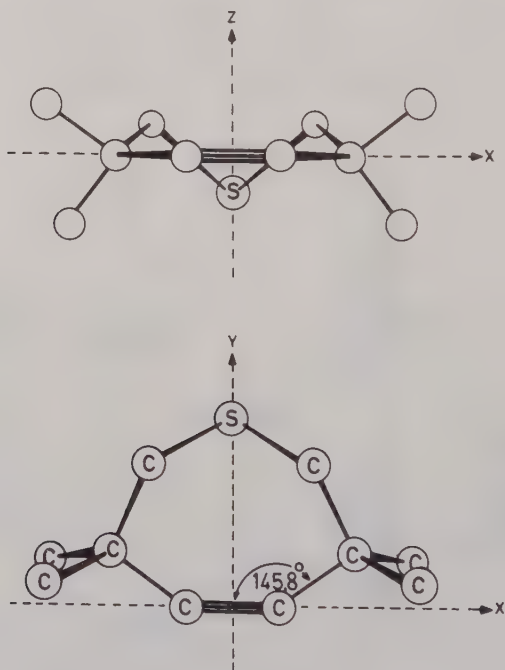


Abb. 61 Struktur von 1 (78): Die y-Koordinate von S beträgt $2.83 \text{ \AA}$, die z-Koordinate $-0.54 \text{ \AA}$.

Abb. 62 zeigt die nach CNDO/S ⁽¹⁷⁾ berechneten MO-Energien der obersten drei MOs von 1. Rechnung II ist eine normale CNDO/S-Rechnung, während in Rechnung I das n_{π} -MO des S-Atoms und in Rechnung III die acetylenischen π -MOs vom Rest des Moleküls nach der Baird-Methode konjugativ isoliert sind. Nach Rechnung II sind die acetylenischen π -MOs (π_y und π_z) in 1 um 0,56 eV aufgespalten. Diese Aufspaltung ist aber nach Rechnung I nicht auf transannuläre Wechselwirkung mit dem n_{π} -MO zurückzuführen. Das Absinken von n_{π} beim Übergang von Rechnung II nach Rechnung III ist nur zum Teil auf n_{π}/π -Konjugation zurückzuführen, da das n_{π} -MO auch p_y - und p_z -Komponenten an den "allylischen" C-Atomen hat.

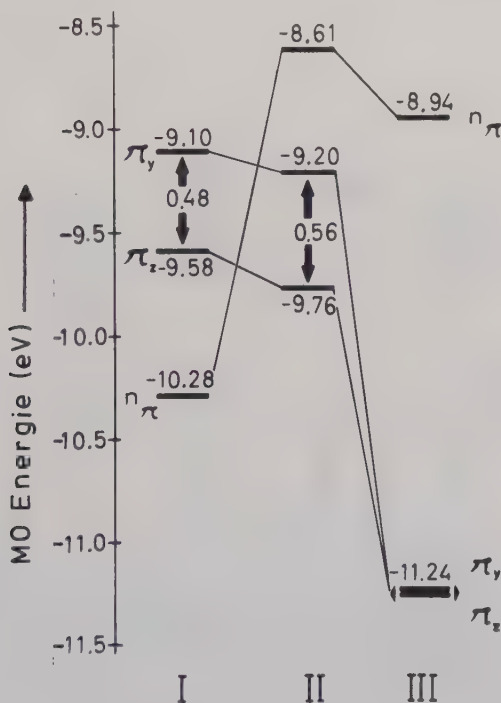


Abb. 62 MO-Energien von 1 nach CNDO/S-Rechnungen (vergl. Text).

Ein Vergleich der PE-Spektren von Cyclooctin (79) (2), 3,3,8,8-Tetramethylcyclooctin (3), 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin (4) und 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacycloheptan (5) mit dem PE-Spektrum von 1 zeigt, daß die Aufspaltung der π -MOs in 1 weder auf transannuläre $n\pi/\pi$ -Konjugation noch auf die flankierenden Methylgruppen, sondern auf den gespannten $C\equiv C$ -C-Winkel von $145,8^\circ$ zurückzuführen ist. In Cyclooctin ist dieser Winkel ($159,5^\circ$ (80)) offenbar schon zu groß, um eine im PE-Spektrum sichtbare Aufspaltung der π -MOs zu bewirken (Abb. 63, 65).

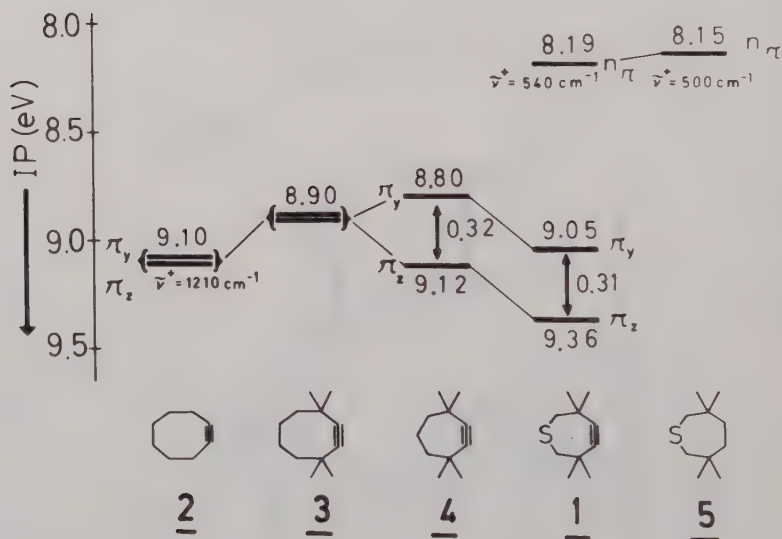
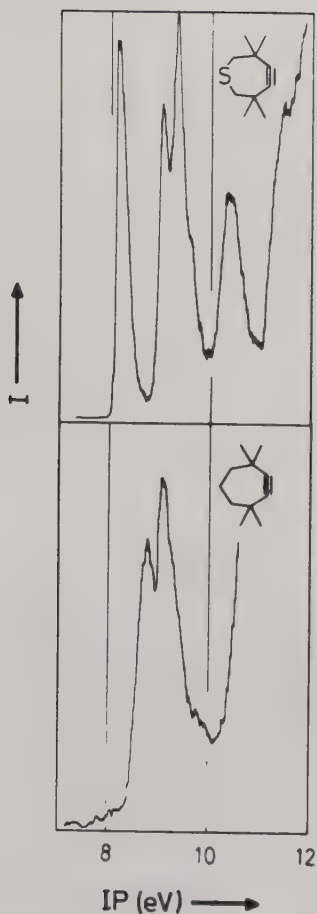


Abb. 63 Korrelationsdiagramm zu den PE-Spektren der angeführten Moleküle.

Abb. 64 PE-Spektren von 1 und 4



Um die Ursache für die Aufspaltung der beiden π -MOs in stark gespannten Cycloalkinen zu verstehen, wurden Modellrechnungen an Acetylen nach der MINDO/2⁽¹⁸⁾-Methode durchgeführt: Wie Abb. 65 zeigt, wächst die Aufspaltung der beiden π -MOs in Acetylen mit zunehmendem Winkel α , d.h. mit zunehmender Abweichung der H-C $\equiv$ C-H-Bindungen von der linearen Anordnung. Mit wachsendem α kombiniert das π_y -MO immer stärker mit den beiden tiefer liegenden σ -MOs gleicher Symmetrie (a_1). Damit wächst der Anteil der beiden $2p_x(C)$ -AOs am π_y -MO von 0 % ($\alpha = 0^\circ$) über 18 % ($\alpha = 30^\circ$) auf

79 % ($\alpha = 90^\circ$) an. Da das Überlappungsintegral S zwischen den beiden $2p_x(C)$ -AOs für den kurzen Dreifachbindungsabstand negativ ist ($S_{1,205} = -0,29$) wird das π_y -MO mit wachsendem α immer stärker destabilisiert. Nach Abb. 65 sollte die Aufspaltung der beiden π -MOs in Cycloalkinen erst bei $\alpha \approx 50^\circ$ groß genug sein, um im PE-Spektrum beobachtet werden zu können. Tatsächlich kann im PE-Spektrum von Cyclooctin ($\alpha = 20,5^\circ$ ⁽⁸⁰⁾) keine Aufspaltung erkannt werden, während sie im PE-Spektrum von 1 ($\alpha = 54,2^\circ$ ⁽⁷⁸⁾) 0,31 eV beträgt.

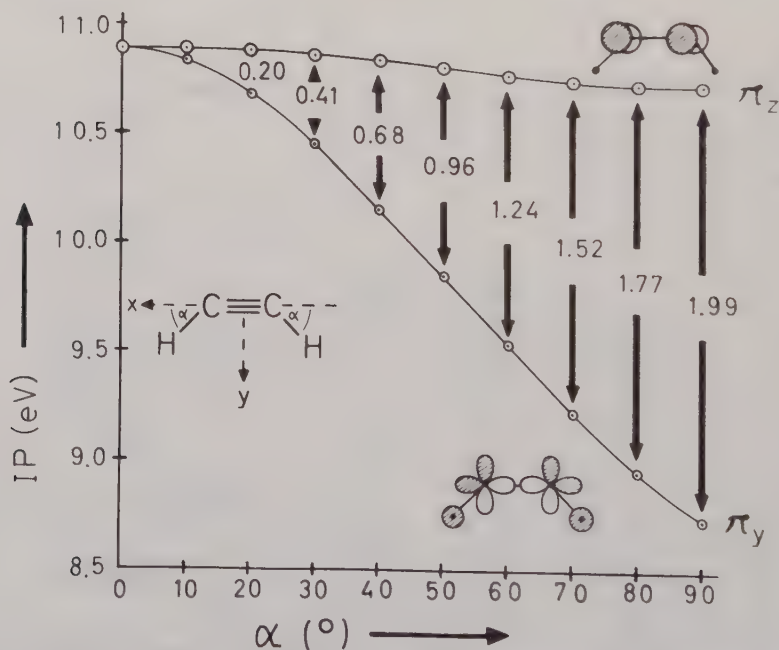


Abb. 65 Nach der MINDO/2-Methode berechnete Aufspaltung der π_y - und π_z -MOs in Acetylen als Funktion von α .

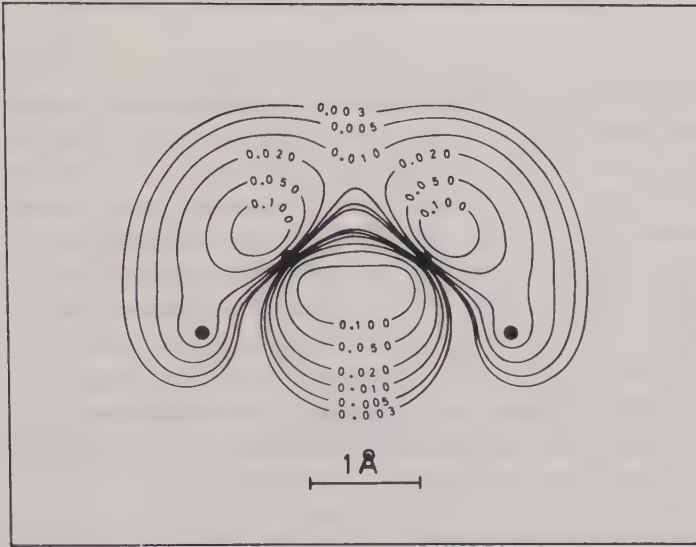


Abb. 66 Elektronendichte (in e/au^3) des π_y -MOs von Acetylen bei $\alpha = 40^\circ$ in der Molekülebene nach CNDO/2⁽¹⁶⁾.

5. Zusammenfassung

=====

Die vorliegende Arbeit unterstreicht die Anwendungsmöglichkeit der UV-Photoelektronenspektroskopie für die Konformationsermittlung von organischen Molekülen — besonders von Allyl- und Benzylverbindungen $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{XR}_n$ und $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{XR}_n$ — in der Gasphase. Wenn X ein Atom mit hoher Kernladungszahl bzw. niedriger Elektronegativität ist, besitzt das vorwiegend CH_2-XR_n -bindende σ -MO eine hohe Energie, so daß bei geeigneter Konformation dieser Moleküle starke C-X-Hyperkonjugation im betreffenden PE-Spektrum beobachtet werden kann. So wird gezeigt, daß die Moleküle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{XR}_n$ [$\text{XR}_n=\text{HgCl}, \text{P}(\text{n-Bu})_2, \text{AsMe}_2$] und $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{XR}_n$ [$\text{XR}_n=\text{HgCl}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{P}(\text{n-Bu})_2$] in Gasphase eine gauche-Konformation bevorzugen, während für $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ offenbar eine cis-Konformation am stabilsten ist.

Am Beispiel des Allylquecksilberchlorids und der Allylhalogenide konnte zunächst gezeigt werden, daß sich die Hyperkonjugation mit der Variationsmethode bzw. Störungstheorie 2. Ordnung befriedigend beschreiben läßt. Die Wechselwirkungsintegrale β der σ/π -Konjugation wurden für die Allylhalogenide und die Benzylhalogenide (außer $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{F}$) zu 1,2 eV, für Allyl- und Benzylquecksilberchlorid zu $0,99 \pm 0,01$ eV und für $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{P}(\text{n-Bu})_2$, $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{P}(\text{n-Bu})_2$ sowie $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ zu $0,85 \pm 0,03$ eV bestimmt.

Mit Hilfe quantenmechanischer Näherungsverfahren konnte gezeigt werden, daß die Hyperkonjugationsenergie E_{Hyp} einer der Terme ist, die die stabilste Konformation von Allyl- und Benzylverbindungen bestimmen. Falls das Atom X d-Orbitale besitzt, wurde auch die Rolle der $\pi/d\pi$ -Konjugation für die Stabilität der verschiedenen Konformationen untersucht.

Schließlich wurde noch die relative Bedeutung von Hyperkonjugation und transanularer Wechselwirkung in ausgesuchten Ringssystemen untersucht. Selbst im 4-Ring 3-Methylenthietan und in 1,4-Cyclohexadien erweist sich die transanuläre Konjugation von untergeordneter Bedeutung.

6. Verzeichnis der vermessenen Verbindungen

=====

- 1.) Phenylquecksilberchlorid (A)
- 2.) Benzylquecksilberchlorid (A)
- 3.) Allylfluorid
- 4.) Allylchlorid
- 5.) Allylbromid
- 6.) Allyljodid
- 7.) Benzylfluorid
- 8.) Benzylchlorid
- 9.) Benzylbromid
- 10.) Benzyljodid
- 11.) Methyl-di-n-butylphosphin (B)
- 12.) Tri-n-butylphosphin (B)
- 13.) Vinyl-di-n-butylphosphin (B)
- 14.) Phenyl-di-n-butylphosphin (B)
- 15.) Allyl-di-n-butylphosphin (B)
- 16.) Benzyl-di-n-butylphosphin (B)
- 17.) Dimethylvinylarsin (C)
- 18.) Dimethylphenylarsin (C)
- 19.) Dimethylallylarsin (C)
- 20.) Dimethylbenzylarsin (C)
- 21.) 2,5-Dihydrothiophen (D)
- 22.) Tetrahydrothiophen
- 23.) 2,5-Dihydrofuran
- 24.) Tetrahydrofuran
- 25.) Dimethyläther
- 26.) Diäthyläther
- 27.) Di-n-propyläther
- 28.) Thietan (E)
- 29.) 3-Methylen-thietan (E)
- 30.) 3,3,8,8-Tetramethylcyclooctin (F)
- 31.) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacycloheptin (F)
- 32.) 3,3,7,7-Tetramethylheptin (F)
- 33.) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacycloheptan (F)

Alle Spektren wurden mit einem PS 18 - Spektrometer der Firma Perkin - Elmer Ltd., Beaconsfield, England, aufgenommen, dessen Aufbau im Prinzip in loc.cit. 1a und 1b beschrieben ist.

Die mit A bis F gekennzeichneten Verbindungen wurden von folgenden Herren zur Verfügung gestellt:

A :	G. Manuel	,	Universität Toulouse	(Frankreich)
B :	F. Mathey	,	Vert-le-Petit	(Frankreich)
C :	H. Vermeer	,	Fachbereich physikalische Chemie der Universität Marburg	
D :	W. Ando	,	Kiryu	(Japan)
E :	G. Seitz	,	Tierärztliche Hochschule Hannover	
F :	A. Krebs	,	Institut für organische Chemie der Universität Heidelberg	

Ihnen sei für ihre Kooperationsbereitschaft gedankt.

7. Literaturverzeichnis

=====

- 1) a) D.W. Turner, C.Baker, A.D. Baker und C.R. Brundle,
"Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley-Inter-
science, London, 1970
- b) J.H.D. Eland, "Photoelectron Spectroscopy",
Butterworth & Co., London, 1974
- c) F. Nachod und G. Zuckermann (Herausgeber), "Determination
of Organic Structures by Physical Methods", Bd. 3,
Academic Press, New York, 1971
- d) H. Bock und B.G. Ramsey, Angew. Chem., 85, 773 (1973)
- e) H. Bock und P.D. Mollère, J. Chem. Ed., 51, 506 (1974)
- f) N. Knöpfel, T. Olbricht und A. Schweig, Chemie in
unserer Zeit, 5, 65 (1971)
- 2) a) T. Koopmans, Physica, 1, 104 (1934)
zu Koopmans' Theorem in der Photoelektronenspektroskopie:
- b) W.G. Richards, Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 2,
419 (1969)
- 3) a) H. Schmidt und A. Schweig, Angew. Chem., 85, 299 (1973)
- b) H. Schmidt und A. Schweig, Tetrahedron Lett. 981 (1973)
- c) H. Schmidt, A. Schweig und G. Manuel, J. Organometal.
Chem., 55, C1 - C3 (1973)
- d) H. Schmidt, A. Schweig, F. Mathey und G. Müller
Tetrahedron, 31, 1287 (1975)
- e) H. Schmidt, A. Schweig und G. Manuel, J.C.S. Chem. Comm.,
667 (1975)
- 4) a) U. Weidner und A. Schweig, J. Organometal. Chem.
39, 261 (1972)
- b) A. Schweig, U. Weidner und G. Manuel, ibid., 54, 145 (1973)
- c) A. Schweig, U. Weidner und G. Manuel, ibid., 67, C4 (1974)

- 5) P. Mollère, H. Bock, G. Becker und G. Fritz, *ibid.*, 46, 89 (1972)
- 6) Zur Bedeutung der Hyperkonjugation für die Konformation von Ionen:
 - a) R. Hoffmann et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 6221 (1973)
 - b) H.L. Hase und A. Schweig, *Tetrahedron*, 29, 1759 (1973)
- 7) Zur Bedeutung der Hyperkonjugation für die Konformation von neutralen Molekülen:
 - a) W.J. Mehre und L. Salem, *J.C.S. Chem. Comm.*, 754 (1973)
 - b) R.D. Bach und P.A. Scherr, *Tetrahedron Lett.*, 1099 (1973)
- 8) Zum Zusammenhang zwischen Hyperkonjugation und Konformation bei Radikalen:
M.C.R. Symons, *Tetrahedron Lett.*, 793 (1975)
und darin zitierte Literatur.
- 9) E. Heilbronner und H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Verlag Chemie, Weinheim, 1970
- 10) R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.*, 4, 1 (1971)
- 11) A. Schweig und H. Meyer, "Quantenchemie II", Skriptum zur Vorlesung im FB Physikalische Chemie der Universität Marburg
- 12) L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 543 (1968)
- 13) M.J.S. Dewar, "Hyperconjugation" Ronald Press, New York, 1962
- 14) I.N. Levine, "Quantum Chemistry", Allyn and Bacon, Boston 2. Auflage, 1974
- 15) N.C. Baird, *Theoret. Chim. Acta*, 16, 239 (1970)
- 16) J.A. Pople und D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc Graw-Hill, New York, 1970
- 17) a) I. Del Bene und H.H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, 48, 1807 (1968)
b) K.W. Schulte und A. Schweig, *Theoret. Chim. Acta*, 33, 19 (1974)

- 3) M.J.S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", Mc. Graw-Hill, New York, 1969
- 9) a) J. Mink und Y.A. Pentin, J. Organometal. Chem., 23, 293 (1970)
- b) C. Sourisseau und B. Pasquier, *ibid.*, 39, 51 (1972)
- 0) a) D.R. Lide und E.E. Mann, J. Chem. Phys., 27, 868 (1957)
- b) D.R. Lide und D. Christensen, *ibid.*, 35, 1374 (1961)
- 1) J.H.D. Eland, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 4, 37 (1970)
- 2) H. Kollmar und H.O. Smith, Theoret. Chim. Acta, 20, 65 (1970)
- 3) H. Schmidt und A. Schweig, unveröffentliche Ergebnisse
- 4) H. Schmidt, A. Schweig und H. Vermeer, eingereicht zur Publikation
- 5) H. Schmidt und A. Schweig, unveröffentliche Ergebnisse
- 6) R.D. Bach, A.T. Weibel, W. Schmonses und M.D. Glick, J.C.S. Chem. Comm., 1511 (1974)
- 7) P.A. Scherr, M.D. Glick, J.H. Siefert und R.D. Bach, J. Amer. Chem. Soc., 97, 1782 (1975)
- 8) M. Klessinger, Angew. Chem., 84, 544 (1972)
- 9) H. Schmidt und A. Schweig, unveröffentliche Ergebnisse
- 0) F. Marschner und H. Goetz, Tetrahedron, 29, 3105 (1973)
- 1) a) H.J.M. Bowen, A. Gilchrist und L.E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 51, 1341 (1955)
- b) E. Hirota, J. Chem. Phys., 42, 2071 (1965)
- c) E. Hirota, J. Mol. Spectrosc., 35, 9 (1970)
- d) R.E. Rondeau und L.H. Harrah, *ibid.*, 21, 332 (1966)
- e) C. Sourisseau und B. Pasquier, J. Mol. Struct., 12, 1 (1972)

- 32) a) E. Heilbronner, V. Hornung und E. Kloster-Jensen,
Helv. Chim. Acta, 53, 331 (1970)
- b) F. Brogli und E. Heilbronner, *ibid.*, 54, 1423 (1971)
- 33) C.R. Brundle und M.B. Robin, J. Chem. Phys., 53,
2196 (1970)
- 34) H.L. Hase und A. Schweig, Theoret. Chim. Acta, 31,
215 (1973)
- 35) H.L. Hase, C. Müller und A. Schweig, unveröffentlichte
Ergebnisse
- 36) C.W. Worell, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.,
3, 359 (1974)
- 37) W. Radcliff und J.L. Wood, Trans. Faraday Soc., 62,
2038 (1966)
- 38) K.E. Calderbank, R.J.W. Le Fevre und R.K. Pierens,
J. Chem. Soc. (B), 1463 (1970)
- 39) J.E. Wollrab, J. Chem. Phys., 51, 1580 (1969)
- 40) a) L.S. Bartell und L.O. Brockway, *ibid.*, 32, 512 (1960)
- b) P.S. Bryan und R.L. Kuczkowski, *ibid.*, 55, 3049 (1971)
- 41) D.R. Lide Jr., Spectrochim. Acta, 15, 473 (1959)
- 42) a) G. Roussy, J. Demaison, I. Bot Skor und H.D. Rudolf,
J. Mol. Spectrosc., 38, 535 (1971)
- b) I. Bot Skor und H.D. Rudolph, *ibid.*, 52, 457 (1974)
- c) I. Bot Skor und H.D. Rudolph, *ibid.*, 53, 15 (1974)
- 43) S. Elbel, H. Bergmann und W. Enßlin, J.C.S. Faraday II,
70, 55 (1974)
- 44) F.J. Lovas, F.O. Clark und E. Tiemann, J. Chem. Phys.,
62, 1925 (1975)
- 45) a) D.G. Lister und J.K. Tylor, J.C.S. Chem. Comm., 840 (1966)
- b) A. Hatta, M. Suzuki und K. Kozima, Bull. Chem. Soc. Jap.,
46, 2321 (1973)

- 46) D.R. Lide, J. Chem. Phys., 27, 343 (1957)
- 47) a) D.G. Streets, W.E. Hall und G.P. Ceasar, Chem. Phys. Lett., 17, 90 (1972)
b) J.H.D. Eland, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 2, 471 (1969)
- 48) I.H. Hillier und V.R. Saunders, J.C.S. Faraday II, 66, 2401 (1970)
- 49) W. Schäfer und A. Schweig, Angew. Chemie, 84, 898 (1972)
- 50) H. Schmidt und A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse
- 51) F.A. Keidel und S.H. Bauer, J. Chem. Phys., 25, 1218 (1956)
- 52) G. Lauer, K.W. Schulte und A. Schweig, Chem. Phys. Lett., 32, 163 (1975)
- 53) G. Lauer, H. Schmidt und A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse
- 54) J. Laane, J. Chem. Phys., 50, 776 (1969)
- 55) A.D. Baine, J.C. Bünzli, D.C. Frost und L. Weiler, J. Amer. Chem. Soc., 95, 291 (1973)
- 56) A. Schweig, U. Weidner und G. Manuel, Angew. Chem. 84, 899 (1972)
- 57) H. Schmidt und A. Schweig, eingereicht zur Veröffentlichung
- 58) R. Gleiter, Angew. Chem., 86, 770 (1974)
- 59) a) J. Laane und R.C. Lord, J. Mol. Spectrosc., 39, 340 (1971)
b) O. Ermer und S. Lifson, J. Amer. Chem. Soc., 95, 4121 (1973)
c) G. Ahlgren, B. Akermarck und J.E. Bäckvall, Tetrahedron Lett., 3501 (1975)
- 60) H. Oberhammer und S.H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc., 91, 12 (1969)

- 61) a) P. Bischof, J.A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung
Helv. Chim. Acta, 52, 1745 (1969)
- b) R. Hoffmann, E. Heilbronner und R. Gleiter, J. Amer.
Chem. Soc., 92, 706 (1970)
- c) E. Heilbronner, Isr. J. Chem., 10, 143 (1972)
- d) E. Heilbronner und A. Schmelzer, Helv. Chim. Acta,
58, 936 (1975)
- 62) H. Schmidt und A. Schweig, Tetrahedron Lett., 1437 (1973)
- 63) Y.M. Kimelfeld, A. Usmanov, G.N. Zhizhin und V.P. Litvinov,
Zh. Strukt. Khim., 11, 864 (1970)
- 64) W.H. Green und A.B. Harvey, Spectrochim. Acta, 25A,
723 (1969)
- 65) P. Bischof und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta, 53,
1677 (1970)
- 66) C.R. Lord und F.A. Miller, Appl. Spectry., 10, 115 (1956)
- 67) H. Bock und G. Wagner, Angew. Chem., 84, 119 (1972)
- 68) H. Schmidt und A. Schweig, Chem. Ber., 107, 725 (1974)
- 69) M.A. Gianturco, P. Friedel und V. Flanagan, Tetrahedron
Lett. 1847 (1965)
- 70) H. Schmidt und A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse
- 71) P. Bischof, J.A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung,
Helv. Chim. Acta, 52, 1745 (1969)
- 72) B.J.M. Leijzen, R.F. Schmitz, G.W. Klumpp und C.A. De Lange
Tetrahedron, 31, 873 (1975)
- 73) E. Lippert und H. Brigge, Ber. Bunsenges. Physik. Chem.,
67, 554 (1963)
- 74) B. Schrader, Angew. Chem. Internat. Ed., 12, 884 (1973)
- 75) H. Schmidt und A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse

- 76) P. Masclet, D. Grosjean, G. Mouvier und J. Dubois,
J. Electron Spectrosc., 2, 225 (1973)
- 77) H. Schmidt, A. Schweig und A. Krebs, Tetrahedron
Lett., 1471 (1974)
- 78) J. Haase und A. Krebs, Z. Naturforsch. 27a, 624 (1972)
- 79) C. Batich, O. Ermer, E. Heilbronner und J.R. Wiseman,
Angew. Chem. 85, 302 (1973)
- 80) J. Haase und A. Krebs, Z. Naturforsch., 26a, 1190 (1971)

Herrn Prof. Dr. A. Schweig danke ich für das interessante Thema und für seine wissenschaftliche Förderung dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich allen Mitgliedern unseres Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit.

Lebenslauf von Hartmut Schmidt

=====

29.8.1948	geboren in Treysa (Hessen)
1955 - 1959	Besuch der Volksschule in Dittershausen b. Treysa
1959 - 1967	Besuch des Gymnasiums in Treysa
1966	zweiter Landessieger im Wettbewerb "Jugend forscht"
Juni 1967	Abitur im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig des Gymnasiums in Treysa
Okt. 1967	Beginn des Chemiestudiums in Marburg
Dez. 1969	Vordiplom in Chemie
1970 - 1972	Chemiestudium in Freiburg und Marburg
April 1972	Hauptdiplomprüfung in Chemie in Marburg Anschließend Diplomarbeit in der Gruppe von Prof. Dr. Schweig über: "Photoelektronenspektroskopie und Hyper- konjugation".
Mai 1973	Diplom in Chemie
Juni 1973	Beginn der Doktorarbeit

Meine akademischen Lehrer waren

Dehnicke, Dimroth, Försterling, Kuhn, Mahr, Nöth, Prinzbach,
Reichardt, Schmid, Schmidt, Schweig, Seelig und Walcher.

